

ELOÁ MOURA ARAUJO

**SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SOLOS DA BACIA
DO CABO, PERNAMBUCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFRPE em cumprimento às exigências acadêmicas para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Mateus Rosas Ribeiro Filho, D. Sc.

Co-orientadora: Caroline Miranda Biondi, D. Sc.

**RECIFE/PE
2014**

Ficha catalográfica

A663s Araujo, Eloá Moura
Sorção e dessorção de cádmio e chumbo em solos da
Bacia do Cabo, Pernambuco / Eloá Moura Araujo. – Recife,
2014.
66 f. : il.

Orientador: Mateus Rosas Ribeiro Filho.
Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) –
Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento
de Agronomia, Recife, 2014.
Inclui referências e anexo(s).

1. Histerese 2. Metais pesados 3. Solos tropicais
I. Ribeiro Filho, Mateus Rosas, orientador II. Título

CDD 630

ELOÁ MOURA ARAUJO

Dissertação intitulada **SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SOLOS DA BACIA DO CABO, PERNAMBUCO**, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre, e aprovada em 31 de janeiro de 2014.

Mateus Rosas Ribeiro Filho, Dr.
Presidente da Banca Examinadora
(Orientador)

Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento (UFRPE)
(Examinador)

Dr. Flávio Adriano Marques (Embrapa Solos)
(Examinador)

Prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior (UFRPE)
(Examinador)

“Devemos cultivar nosso jardim.”

Cândido, ou o otimismo – Voltaire

DEDICATÓRIA

A minha mãe, pelo apoio e amor incondicionais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal Rural de Pernambuco e ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de cursar o mestrado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da bolsa e disponibilização dos recursos que possibilitaram a execução do projeto.

Agradeço profundamente ao meu orientador Prof^o. Mateus Rosas Ribeiro Filho, não só pela orientação, mas também pelo apoio e ensinamentos, que me enriqueceram tanto profissionalmente quanto pessoalmente. A minha co-orientadora, Prof^a. Caroline Biondi, por sua atenção e incentivo. Ao Prof^o. Valdomiro Souza Júnior por todo suporte logístico na execução das análises e sugestões enriquecedoras.

Aos membros da banca, Dr. Flávio Marques e Prof^o. Clístenes Nascimento, por contribuírem para o aprimoramento do trabalho e no meu amadurecimento pessoal.

A todos os professores do PPGCS, pois me mostraram que limites são feitos para serem ultrapassados. Aos funcionários do programa, Socorro e Josué, por seus inestimáveis préstimos.

Neste momento também agradeço a Deus, só Ele para me dar a força para resistir, discernimento para escolher e serenidade para entender.

Agradeço a toda minha família, que sempre foi meu alicerce, e me deixa segura para buscar meus objetivos, onde quer que eles estejam.

Aos meus amigos de laboratório, Elis, Glêvia, Juliet, Laércio, Luis e Regilene. Com certeza, nosso companheirismo deixou o caminho muito mais alegre. Aos demais membros do grupo de pesquisa, que também contribuíram de diversas formas. A Jhonatha David, sua ajuda foi muito valiosa.

A Kairon, Hidelblandi e Paula, por vocês, tenho amizade e respeito por serem pessoas e profissionais de grande valor. Também agradeço a Elaine e Eloise, por... enfim, tudo. E aos meus amigos de longa data, que sempre acabam deixando tudo com um pouco mais de humor, e muito mais leve.

Por fim, agradeço a todos que, apesar de não terem sido citados, foram lembrados e fizeram parte desta realização.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
INTRODUÇÃO GERAL.....	10
REFERÊNCIAS	15

CAPÍTULO I

SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CÁDMIO EM SOLOS DA BACIA DO CABO, PERNAMBUCO.....	18
RESUMO	18
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO	20
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4. CONCLUSÕES	31
5. REFERÊNCIAS	32

CAPÍTULO II

SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CHUMBO EM SOLOS DA BACIA DO CABO, PERNAMBUCO.....	38
RESUMO	38
ABSTRACT	39
1. INTRODUÇÃO	40
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4. CONCLUSÕES	47
5. REFERÊNCIAS	49

ANEXO 1

Descrição morfológica, análises físicas, químicas e mineralógicas dos solos	55
---	----

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1. Curvas de sorção e dessorção de cádmio 27

CAPÍTULO II

Figura 2. Curvas de sorção e dessorção de chumbo 42

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1. Atributos químicos e teor de argila apresentados pelos solos.	23
Tabela 2. Teores de óxidos de Si, Fe e Al extraídos por digestão sulfúrica, DCB e oxalato, e constituição mineralógica apresentados pelos solos.	24
Tabela 3. Parâmetros obtidos através das equações linearizadas de Freundlich e Langmuir.	27
Tabela 4. Valores de Kd obtidos em cada concentração aplicada aos solos.	28
Tabela 5. Coeficientes de correlação simples entre os atributos dos solos e o n, Kf e Kd obtidos a partir da linearização da equação de Freundlich.	29
Tabela 6. Valores do Índice de Histerese (IH) obtidos pelos solos.	30

CAPÍTULO II

Tabela 7. Parâmetros obtidos através das equações linearizadas de Freundlich e Langmuir.	43
Tabela 8. Valores de Kd obtidos em cada dose aplicada aos solos em função das concentrações aplicadas.	44
Tabela 9. Coeficientes de correlação simples entre os atributos dos solos e o n, Kf e Kd obtidos a partir da linearização da equação de Freundlich.	45
Tabela 10. Valores do Índice de Histerese (IH) obtidos pelos solos em função das concentrações aplicadas.	47

INTRODUÇÃO GERAL

Elementos traços são assim denominados por estarem presentes no ambiente em concentrações relativamente baixas. Esses elementos são mais comumente chamados de metais pesados porque geralmente são elementos metálicos com massa atômica maior do que a do ferro ($55,8 \text{ g mol}^{-1}$) e densidade superior a 5 g cm^{-3} (Pierzynski et al., 2005). É possível dividi-los em não essenciais, como chumbo, cádmio, cromo e mercúrio; e micronutrientes como cobre, zinco, ferro, manganês e molibdato. Os metais pesados são tóxicos para o organismo quando sua biodisponibilidade total alcança o limite (que varia entre organismos e metais), mas a toxicidade só ocorre quando o metal é absorvido pelo organismo (Rainbow e Luoma, 2011).

Os metais pesados se acumulam lentamente no solo, transformando-o em um reservatório de longo prazo (Nicholson et al., 2003). Existem diferentes fontes de metais pesados no ambiente, podendo ser de origem natural ou antrópica. As principais fontes antropogênicas seriam a mineração, agricultura, indústria eletrônica e resíduos urbanos (Wang et al., 2013). As rochas e os solos são as principais fontes naturais de metais (Bradl, 2005). É o intemperismo da fase mineral e as mudanças nas condições geoquímicas que liberam os metais pesados para a solução do solo (Rheinheimer et al., 2007).

A concentração dos metais pesados em solução é de grande importância ecológica, porque é a partir da solução do solo que as plantas absorvem os metais disponíveis. O transporte do metal dentro do solo, ou mesmo para o lençol freático também depende da sua concentração em solução. Contudo, os processos que determinam a concentração dos metais pesados na solução não são completamente entendidos. Mudanças na umidade do solo, condições de desequilíbrio e mudanças na atividade microbiana que influenciem as condições redox, teor de agentes quelantes em solução e a composição da atmosfera do solo devem ser simultaneamente considerados. Esses processos governam as reações dos metais pesados, como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção e a formação de complexos de par iônico em relação ao pH, e assim influenciam a distribuição de várias espécies de metais na fase sólida e líquida do solo (Brummer et al., 1986).

Sparks (2003) definiu adsorção como a “acumulação de uma substância ou material em uma interface entre a superfície sólida e a solução”. Esse mesmo autor salientou que a adsorção, juntamente com a precipitação de superfície e polimerização são exemplos de sorção, um termo genérico utilizado quando os mecanismos de retenção não são bem conhecidos. Mas o termo adsorção só deve ser utilizado na descrição da formação de complexos com os sítios de superfície (Soares e Casagrande, 2009).

Os grupos funcionais de superfície desempenham um papel muito importante no processo de sorção. Trata-se de unidades moleculares que se sobressaem da superfície de uma partícula sólida para a solução do solo (Sposito, 2008). Eles podem ser orgânicos (por exemplo, carboxila, carbonila, fenólico) ou unidades inorgânicas moleculares (Sparks, 2003). A natureza desses grupos controla se o metal formará ligações monodentadas, bidentadas e também influencia as propriedades elétricas da interface (Bradl, 2004).

Quando o grupo funcional de superfície e o íon formam uma unidade estável, está caracterizado o complexo de superfície (Sparks, 2003). Existem dois tipos de complexos de superfícies: os de esfera externa (quando moléculas de água se interpõem entre o grupo funcional e o ligante); e os de esfera interna (quando não há moléculas de água envolvidas na ligação) (Brown Jr e Calas, 2011). Os complexos de esfera interna (adsorção específica) costumam ser mais estáveis do que os de esfera externa (adsorção não específica), pois as ligações covalentes estabelecidas no primeiro caso são mais fortes do que as ligações eletrostáticas dos complexos de esfera externa (Bradl, 2004). Fatores ambientais como pH, carga superficial, força iônica, tipo de sorvente, e tempo de contato interferem no tipo de complexo sortivo, mas é importante lembrar que ambos podem ocorrer simultaneamente (Sparks, 2003).

O conhecimento da natureza dos sítios reativos é importante, pois a maioria das reações que ocorrem na fração coloidal do solo são fenômenos de superfície (Weber et al., 2005), e um aumento na adsorção pode ser devido a vários fenômenos físico-químicos que ocorrem no solo. Malandrino et al. (2006) listaram alguns deles: i) formação de complexos negativamente carregados entre o ligante e o íon metálico, que interage com sítios de superfície positivamente carregados; ii) complexação do íon metálico por ligantes que são especificamente ligados à superfície; iii) formação de complexos de esfera externa entre os íons e complexos metal-ligante carregados negativamente; iv) acúmulo de ligantes carregados negativamente na dupla camada das partículas carregadas positivamente, reduzindo a repulsão eletrostática entre os íons metálicos e a superfície.

Dentre os fenômenos que podem ocorrer entre um elemento em solução e a superfície do solo, a adsorção é o mais importante processo responsável pela acumulação de metais pesados (Hosseinpour e Dandanmozd, 2010). Isso porque os metais pesados (cobre - Cu, zinco - Zn, chumbo - Pb, cádmio - Cd, entre outros) comumente são adsorvidos especificamente pelos colóides do solo (Ford et al., 2001).

A fase coloidal do solo se refere às partículas sólidas do solo com diâmetro muito pequeno (0,1 a 0,001 μm) dispersas na solução do solo. É justamente esse tamanho reduzido que lhes proporciona uma grande área superficial específica, e, conseqüentemente, um grande número de grupos funcionais em contato com a solução do solo, aumentando a sua reatividade, especialmente com metais pesados (Rheinheimer et al., 2007). Essa fração é constituída por basicamente três componentes que são vistos como os elementos chave para as propriedades do solo: matéria orgânica, argilominerais e óxidos de Fe, Al e Mn (Bradl, 2005). Mas é preciso admitir que em um sistema com múltiplos componentes como o solo, é muito difícil precisar todas as possíveis ligações feitas pelos metais pesados (Brümmer et al., 1986).

De modo geral, é difícil prever a seletividade de um determinado metal, porque isso depende de uma série de fatores como a natureza química e reatividade dos grupos funcionais envolvidos, a relação adsorbato/adsorvente, o pH, força iônica da solução, e presença de ligantes solúveis que podem complexar o metal livre (Bradl, 2004; Malandrino et al., 2006).

O pH do solo é o parâmetro que mais influencia a química das reações de superfície e dos metais com a solução (Soares e Casagrande, 2009). Como as cargas de superfícies tendem a ficar mais negativamente carregadas com o aumento do pH, a

adsorção de metais aumenta até valores intermediários de pH, mas em valores altos, os íons são completamente removidos (Bradl, 2004).

A influência do pH sobre a adsorção dos metais também está intimamente relacionada com a força iônica da solução. Malandrino et al. (2006) encontraram que em uma solução com força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a adsorção dos metais pesados principalmente nos sítios de alta afinidade, e nessas condições, a influência do pH é mais evidente, principalmente para o Cu e Pb, em virtude da maior capacidade de formar complexos de esfera interna (específicos) e de sofrerem hidrólise. O efeito da força iônica da solução na adsorção é atribuído principalmente à competição dos cátions do eletrólito e os íons metálicos pelos sítios de superfície (Jiang et al., 2010).

A mobilidade e disponibilidade dos metais pesados são maiores em solos extremamente ácidos. Entretanto, a influência do pH na concentração de metais pesados em solução é modificada pelo conteúdo de matéria orgânica nos solos. Brümmer et al. (1986) apresentaram resultados mostrando que as concentrações de Cu, Pb, Zn e Cd aumentam em valores de pH acima de 6 e 7 porque complexos organometálicos solúveis são formados nessa faixa de pH, e esse mesmo comportamento não foi observado nos solos com teores mais baixos de matéria orgânica. Os mesmos autores apontaram que Pb e Cd podem se apresentar ligados a substâncias orgânicas em uma faixa de pH entre 3 e 4, pois a matéria orgânica tem uma capacidade muito maior de se ligar fortemente aos metais pesados em solos ácidos do que os minerais.

Cádmio (Cd) e chumbo (Pb), em conjunto, são os metais pesados mais potencialmente tóxicos, e se apresentam (na maioria das vezes juntos) em vários resíduos poluentes e agroquímicos (Vega et al., 2010). A exposição a resíduos industriais, assim como o cigarro e a alimentação são as principais fontes de contaminação de humanos por cádmio, e uma vez acumulado no organismo, esse metal provoca uma série de distúrbios nos ossos, aumenta o risco de câncer, e o principal órgão afetado é o rim (Järup e Åkesson, 2009). O homem ingere chumbo através do ar, água e alimentos contaminados e uso de cigarro, a absorção ocorre nos pulmões e intestino, com o acúmulo, o chumbo pode causar danos reversíveis no funcionamento de uma série de enzimas, e em casos extremos, afeta irreversivelmente o sistema nervoso central (Green e Pain, 2012).

Esses metais exibem afinidades diferentes em relação às superfícies do solo, por exemplo, Pb (assim como o Cu) é fortemente sorvido pela fase sólida do solo, portanto menos móvel; enquanto o Cd apresenta uma sorção menor e uma maior mobilidade (Appel et al., 2008; Srivasta et al., 2005). Geralmente, a retenção do Pb está associada à capacidade de troca catiônica, sorção específica em silicatos e matéria orgânica ou penetração do íon nas entrecamadas dos minerais de argila (Ponizovsky e Tsadilas, 2003). A sorção do Cd se relaciona com os teores de matéria orgânica, óxidos de Fe e Al, capacidade de troca de cátions, pH e força iônica da solução (Dias et al., 2001). Mas de modo geral, o estado de oxidação e o raio iônico hidratado do metal também serão importantes na força da ligação metal-solo, que aumenta com a valência do metal e diminui com o aumento do raio iônico (Covelo et al., 2007(c)).

As vias antrópicas pelas quais o Cd entra no ambiente são principalmente por resíduos industriais de processos de galvanoplastia, fabricação de plásticos, mineração, pigmentos, preparação de ligas e baterias contendo Cd (Lodeiro et al., 2005). Mas o

material de origem e a deposição atmosférica são fontes naturais do Cd no solo, onde é encontrado predominantemente como espécie catiônica Cd^{2+} , adsorvido ou fracamente complexado, independentemente do tipo de solo ou da fonte de contaminação (Sterckeman et al., 2009).

Em relação ao chumbo, sua liberação geralmente ocorre à medida que a rocha entra em contato com o ar e água (Cao et al., 2003). Por ser um elemento catiônico (prevalecendo a forma Pb^{2+}), é retido primeiramente nas cargas negativas das superfícies dos colóides, formando assim ligações estáveis, passando então a fazer parte da superfície dos colóides e torna-se disponível para as plantas. Sua liberação para a solução do solo é governada por princípios de produtos de solubilidade, sendo influenciada principalmente pelo pH e força iônica da solução (Pierangeli et al., 2001).

Em um estudo termodinâmico, Adhikari e Singh (2003) revelaram que a reação de sorção de Cd era espontânea e exotérmica, enquanto a do Pb também era espontânea, porém endotérmica, o que sugeria uma maior probabilidade de toxicidade por Cd do que por Pb em virtude do aumento da temperatura global, especialmente em países tropicais como a Índia (país do trabalho).

Tendo em vista tudo que já foi abordado até o momento, é possível perceber o quão complexo é o sistema solo e sua interação com os metais pesados, como cádmio e chumbo. Daí surge a necessidade de isolá-lo sob condições controladas de laboratório para um estudo mais aprofundado de características específicas (Cerqueira et al., 2011; Soares e Casagrande, 2009).

Um dos métodos mais utilizados nos estudos de sorção-dessorção de metais pesados no solo é do tipo *batch* (Jiang et al., 2010; Miranda-Trevino e Coles, 2003; Abou-Mesalam, 2003). Sposito (2008) resumiu esse tipo de experimento em três etapas: i) a reação de um adsorvivo com um adsorvente em uma fase fluida cuja composição é conhecida; ii) separação do adsorvente da fase fluida assim que o tempo de reação tenha acabado; iii) quantificação da substância que foi adsorvida.

A partir desse ensaio de equilíbrio, é possível descrever o fenômeno de adsorção através de isotermas. Soares e Casagrande (2009) descreveram uma isoterma de adsorção como sendo um gráfico relacionando a quantidade de um elemento adsorvido e a concentração do elemento na solução após o sistema ter alcançado equilíbrio em condições fixas de temperatura. Entretanto, essa relação matemática não pode provar os mecanismos de reação, por exemplo, não é possível diferenciar entre adsorção e precipitação (Sparks, 2003), mesmo assim as isotermas forneçam parâmetros muito úteis na indicação da capacidade e da força com a qual o sorbato está retido pelo solo (Hosseinpur e Dandanmozd, 2010). As isotermas mais utilizadas nos estudos de adsorção são as do tipo Freundlich e Langmuir (Farrah et al., 1980).

Cerqueira et al. (2011) sugerem que os experimentos de sorção devem sempre ser seguidos por experimentos de dessorção. As isotermas de sorção e dessorção, quando avaliadas em conjunto, podem fornecer importantes informações a respeito da retenção (reversível, parcial, ou totalmente irreversível), especialmente através do estudo da histerese (Vega et al., 2009).

Este estudo foi realizado no Complexo Industrial e Portuário de Suape, que é um grande polo de desenvolvimento do Brasil e é também responsável por uma vultosa movimentação de investimentos em Pernambuco. Devido sua localização estratégica (com linhas diretas para Europa, África e América do Norte), o porto de Suape concentra mais de 100 empresas (SUAPE, 2013). Toda essa atividade antrópica acaba produzindo considerável volume de resíduos que são emitidos ou descartados.

Dessa forma, espera-se que os solos das proximidades do complexo estejam sujeitos a intensa exposição de poluentes, seja pelo descarte deliberado de resíduos, ou pela deposição promovida por fatores ambientais, como vento e chuva. Pois a contaminação por metais pesados ao longo da costa se relaciona com o desenvolvimento econômico local, fontes de poluição e condições geográficas (Pan e Wang, 2012). Por isso se faz necessário realização de estudo no local de modo a identificar a capacidade desses solos em suportarem todo esse aporte de poluentes, em especial metais pesados, que são responsáveis por inúmeros problemas de ordem ambiental. Afinal, um melhor entendimento, assim como o acompanhamento, da contaminação de ambientes costeiros é importante tanto para o desenvolvimento industrial quanto para a sustentabilidade dos ecossistemas marinhos, servindo na tomada de decisões para evitar a contaminação (Wang et al., 2013; Wang et al., 2014).

REFERÊNCIAS

- ABOU-MESALAM, M. M. Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium, and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchanger. **Colloids and Surfaces**. n. 225, p. 85-94, 2003.
- ADHIKARI, T.; SINGH, M. V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. **Geoderma**. n. 114, p. 81-92, 2003.
- APPEL, C., et al. Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils. **Environmental Pollution**, v. 155, 2008.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*. n. 277, 1-18, 2004.
- BRADL, H. B. Sources and Origins of Heavy Metals. In:__. *Heavy Metals in the Environment*. Elsevier Ltd., cap 1, p. 1-27, 2005.
- BROWN JR. G. E., CALAS, G. Environmental mineralogy – Understanding element behavior in ecosystems. **Comptes Rendus Geoscience**. n. 343, p. 90-112, 2011.
- BRUEMMER, G. W.; GERTH, J.; HERMS, U. Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 149, 382-398, 1986.
- CAO, X., et al. Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA. **Science of the Total Environment**, v. 307, 2003.
- CERQUEIRA, B., et al. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. **Geoderma**. n. 162, p. 20-26, 2011.
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II: soil ranking and influence of soil characteristics. **Journal of Hazardous Materials**. n. 147, p. 862-870, 2007.
- FARRAH, H.; HATTON, D.; PICKERING, W. F. The affinity of metal ions for clay surfaces. **Chemical Geology**. n. 28, p. 55-68, 1980.
- FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Adv. Agron**. n. 74, p. 41-62, 2001.
- GREEN, R. E.; PAIN, D. J. Potential health risks to adults and children in the UK from exposure to dietary lead in gamebirds shot with lead ammunition. **Food and Chemical Toxicology**. n. 50, p. 4180-4190, 2012.
- HOSSEINPUR, A. R.; DANDANMOZD, F. Sorption characteristics of copper in some calcareous soils of western Iran. **Journal of American Science**. vol. 6, n. 11, p. 103-108, 2010.

- JÄRUP, L.; ÅKESSON, A. Current status of cadmium as an environmental health problem. **Toxicology and Applied Pharmacology**. n. 238, p. 201-208, 2009.
- JIANG, M. et al. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. **Desalination**. n. 252, p. 33-39, 2010.
- MALANDRINO, M. et al. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. **Journal of Colloid and Interface Science**. vol. 299, p. 537-546, 2006.
- MIRANDA-TREVINO, J. C.; COLES, C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Applied Clay Science**. n. 23, p. 133-139, 2003.
- NICHOLSON, F. A. et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **The Science of the Total Environment**. n. 311, p. 205-219, 2003.
- PAN, K. WANG, W. X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environment in China. **Sci. Total Environ.** n. 421, p. 3-16, 2012.
- PIERANGELI, M. A. P. et al. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Rev. Brasileira de Ciências do Solo**, v. 25, 2001.
- PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. Soils and Environmental Quality. Taylor & Francis Group, 3 ed., 2005, 569p.
- PONIZOVSKY, Alexander A.; TSADILAS, Christos D. Lead (II) retention by Alfisol and clinoptilolite: cation balance and pH effect. *Geoderma*, v. 115, 2003.
- RAINBOW, P. S.; LUOMA, S. N. Metal toxicity, uptake and bioaccumulation in aquatic invertebrates – Modelling zinc in crustaceans. **Aquatic Toxicology**. n. 105, p. 455-465, 2011.
- RHEINHEIMER, D. dos S., et al. Heavy metal transport modelling in soil: sorption/desorption phenomena, water fluxes and contaminant fate. **Tópicos Ci. Solo**. n. 5, p. 135-180, 2007.
- SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção e Modelos. In: *Tópicos Ci. Solo*. n. 6, p. 71-201, 2009.
- SPARKS, D. L. Sorption Phenomena on Soils. In: *Environmental Soil Chemistry*. 2ed, Academic Press, cap 5, p. 135-185, 325p. 2003.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. 2ed, Oxford University Press, 329p. 2008.
- SRIVASTAVA, P.; SINGH, B.; ANGOVE, M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**. n. 290, p. 28-38, 2005.

- STERCKEMAN, T. et al. Availability of soil cadmium using stable and radioactive isotope dilution. **Geoderma**, v. 153, 2009.
- SUAPE (Complexo Industrial Portuário Governador Eraldo Gueiros) 2013. Histórico. Disponível em: <http://www.suape.pe.gov.br/institutional/historic.php>. Acessado em: 13/12/13.
- VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L.; COVELO, E. F. Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, 2010.
- VEGA, F. A.; COVELO, E. F.; ANDRADE, M. L. Hysteresis in the individual and competitive sorption of cadmium, copper, and lead by various soil horizons. **Journal of Colloid and Interface Science**. n. 331, p. 312-317, 2009.
- WANG, J. et al. Prediction of low heavy metal concentrations in agricultural soils visible and near-infrared reflectance spectroscopy. **Geoderma**. n. 216, p. 1-9, 2014.
- WANG, S. L. et al. Heavy metal pollution in coastal areas of South China: a review. **Marine Pollution Bulletin**. n. 76, p. 7-15, 2013.
- WEBER, O. L. dos S. et al. Cargas elétricas estruturais e variáveis de solos tropicais altamente intemperizados. **R. Bras. Ci. Solo**. n. 29, p. 867-873, 2005.

CAPÍTULO I

SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CÁDMIO EM SOLOS DA BACIA DO CABO, PERNAMBUCO

RESUMO

O Complexo Industrial e Portuário de Suape, localizado na Bacia do Cabo, é um pólo em pleno desenvolvimento, sendo de vital importância no cenário econômico nacional e, principalmente, para Pernambuco. Toda essa movimentação financeira está baseada em uma atividade que gera considerável quantidade de poluentes sólidos, líquidos e gasosos. Esses compostos podem acabar sendo depositados nos solos próximos ao complexo por processos ambientais naturais ou antrópicos. Dessa forma, esses solos podem acumular elementos potencialmente tóxicos, dentre eles o cádmio. Nesse cenário, a avaliação da capacidade do solo de reter tais elementos é uma ferramenta para a tomada de decisões. Por isso, o objetivo deste trabalho foi obter curvas de sorção e dessorção de cádmio dos solos do entorno de Suape. Essas curvas foram determinadas pela leitura em espectrofotômetro de absorção atômica dos teores dos metais em soluções de equilíbrio obtidas através da reação do solo com soluções de concentrações crescentes de cádmio. Também foram determinadas as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos solos e esses fatores foram correlacionados com parâmetros obtidos a partir da equação de Freundlich, e a partir dos coeficientes de correlação foram estimadas as principais características mais responsáveis pela mobilização do metal. Neste estudo, não foi atingida a capacidade máxima de sorção dos solos, apesar da alta concentração aplicada (200 mg L^{-1}); e os solos apresentaram grande capacidade de retenção (estimada a partir do índice de histerese), indicando que os colóides do solo apresentaram um forte poder sortivo.

Palavras-chave: histerese, metais pesados, solos tropicais.

SORPTION AND DESORPTION OF CADMIUM IN SOILS OF CABE BASIN, PERNAMBUCO

ABSTRACT

The Port Industrial Complex of SUAPE, located in Cabe Basin, is a developing region, really important in national e regional economy. The basis of all this financial movement is port and industrial activity, which usually makes a lot of pollutants. These hazardous materials could be naturally or on porpoise deposited in soils nearby complex, and elements, like cadmium, could be accumulated in soil. For this reason, the aim of this paper was to determine the curves of sorption and desorption of cadmium from SUAPE's soils. These curves were made from values of cadmium in equilibrium solution measured by an atomic absorption spectrometry. Also was determined physical, chemical and mineralogical properties that more correlated with Freundlich parameters. In this work, the maxima sorption capacity of soils wasn't reach, despite the high concentrations applied (200 mg L^{-1}), and the soils showed a large retention capacity (estimated by hysteresis index), suggesting a strong sorption power of colloids.

Keywords: hysteresis, heavy metals, tropical soils.

1. INTRODUÇÃO

O Complexo Industrial Portuário de Suape, localizado na Baía do Cabo, ocupa áreas dos municípios de Ipojuca e Cabo de Santo Agostinho, totalizando 13.500 ha ocupados por 100 empresas a 40 km ao sul de Recife (SUAPE, 2013). Os impactos ambientais associados a este tipo de atividade, ao longo do tempo, degrada o ecossistema local, o que inclui o enriquecimento dos ambientes com metais pesados que, acumulados, podem se tornar biotóxicos (Boaventura et al., 2011). Prova disso é que estudos realizados na área de Suape, avaliando diversos metais pesados, apontam uma alteração da qualidade dos sedimentos da região, embora não seja caracterizada como uma área poluída (Miranda e Silva, 2011).

O diagnóstico de contaminação do solo por metais potencialmente prejudiciais tem sido o objeto de interesse público desde a década de 1970, devido aos problemas ambientais e de saúde causados por altos conteúdos de metais no solo que podem afetar microrganismos, plantas, animais e o ser humano (Teixeira et al., 2010). Para efeito de monitoramento e controle das fontes de poluentes são estipulados limites de concentrações de metais pesados nos compartimentos ambientais baseado no risco que estes trazem a saúde humana e aos demais seres vivos (Moraes e Horn, 2009). Mas também deve se levar em conta a contribuição natural, pois o intemperismo das rochas locais, a erosão e o transporte estabelecem níveis de *background* de metais em solos e sedimentos, e pode ser usado como uma base de comparação para o reconhecimento de concentrações anormais dos metais (Liaghati et al., 2003).

A vulnerabilidade dos solos a essa contaminação, ou seja, sua capacidade de retenção, se deve, principalmente, às propriedades como a capacidade de troca catiônica (CTC), teores de óxidos (de ferro, alumínio e manganês), pH, teor de matéria orgânica, quantidade e qualidade das argilas, entre outros, cujas importâncias dependem da situação em estudo (Farrah et al., 1980; Bruemmer et al., 1986). Esses fatores estão ligados aos mecanismos físicos (filtração, difusão, dispersão, diluição e absorção), químicos (precipitação/dissolução, sorção/dessorção, complexação, cátions trocáveis e reações redox), e biológicos (transformações aeróbicas e anaeróbicas) responsáveis pela retenção ou mobilização de metais no solo (Teixeira et al., 2010; Boaventura et al., 2011).

Uma forma de obter informações a respeito da força com a qual o sorbato (no caso o metal) está retido pelo solo é através de isotermas de sorção (Echeverría et al., 1998), que são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio (Dias et al., 2001) e os formatos da curva refletem os mecanismos de retenção (Echeverría et al., 1998). Experimentos para determinar características de sorção devem, no entanto, sempre ser seguidos pela determinação da dessorção, pois isotermas de sorção e dessorção mostram se a sorção é reversível ou, caso não seja, se ela é total ou parcialmente irreversível (histerese) (Cerqueira et al., 2011).

As equações de Langmuir e Freundlich têm sido utilizadas com frequência para descrever a sorção de diferentes elementos químicos pela fase coloidal do solo. A primeira permite estimar o valor da constante relacionada à energia da ligação entre o elemento ou composto e a fase coloidal do solo, e também estima sua sorção máxima. Enquanto na de Freundlich, a energia de sorção decresce logaritmicamente à medida que

a superfície vai sendo recoberta pelo soluto (Dias et al., 2001). Estudos apontam a eficiência dessas equações para a modelagem do comportamento de metais pesados como o cádmio nos mais diversos solos (Oliveira et al., 2010; Dias et al., 2001; Silveira e Alleoni, 2003).

Para Mustafa et al. (2006) o cádmio é, entre os metais pesados, o mais significativo no âmbito ambiental. Talvez em virtude, principalmente, da sua alta mobilidade e disponibilidade (Sánchez-Camazano et al., 1994). Entretanto, determinar sua concentração em solução não é uma informação suficiente para estabelecer a mobilidade e biodisponibilidade do solo no ecossistema, pois são as relações físicoquímicas, através de mecanismos de sorção-dessorção, que determinam o comportamento do metal no solo, e a sua toxicidade para a biota (Mustafa et al., 2006; Prokop et al., 2003).

Estudando a adsorção e dessorção de Cd em goethita, Mustafa et al. (2006) atribuíram ao pH, temperatura, e ao tempo de contato as maiores influências sobre o fenômeno. O aumento do tempo de contato do metal com a solução diminuiu a dessorção. Acredita-se que a baixa reversibilidade do processo de sorção dos metais pesados está relacionada à quimiosorção dos metais pelos óxidos. Além disso, a energia de ativação da dessorção é muito maior do que a sorção, por isso a taxa de sorção (em temperatura ambiente) é muito maior do que a taxa de dessorção (Zaman et al., 2009).

Tendo em vista o que foi exposto, o objetivo deste trabalho foi determinar a capacidades de adsorção, dessorção, assim como a histerese de cádmio por solos da Bacia do Cabo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido a partir de amostras de solo obtidas na região do Complexo Industrial e Portuário de Suape, localizado na Bacia do Cabo, porção sul do litoral de Pernambuco (zona da mata sul). O clima local, segundo Köppen, é do tipo As', quente e úmido. O regime pluviométrico tem médias anuais de 2.160 mm, e apresenta temperatura média anual de 25°C. Através de deduções feitas em relação a mata secundária, chegou-se a conclusão que a vegetação primária da área era de floresta subperenifólia (Embrapa, 2000).

Foram utilizados três perfis. O primeiro, um ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico (P1), influenciado pela Formação Cabo, no topo da elevação e sob vegetação florestal. O segundo perfil é um NITOSSOLO HÁPLICO Distroférico latossólico (P2), geologia da Formação Ipojuca, localizado no terço superior da encosta e sob pomar de manga. O último foi o ARGISSOLO AMARELO Distroférico típico (P3), que está sob influência da Formação Barreiras, no terço superior da encosta e sob vegetação florestal. A escolha foi baseada na distribuição e relevância desses solos na região, além de apresentarem comportamento químico diverso.

Os perfis 1 e 2 foram coletados, classificados e caracterizados (física, química e mineralogicamente) por Costa (2012). As análises descritas a seguir foram realizadas no perfil 3, ou foram complementares às informações disponíveis sobre os dois primeiros perfis. Os procedimentos foram conduzidos nos Laboratórios de Física, Química, Fertilidade e Mineralogia do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Análise para caracterização física

O material deformado coletado foi seco ao ar, destorroado e passado em peneira com 2,0 mm de abertura para a obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA). A determinação da granulometria seguiu o método de Gee e Or (2002), utilizando o agitador do tipo Wagner para a dispersão lenta (16h) da suspensão que teve como dispersante químico o hidróxido de sódio (NaOH). A leitura com o densímetro era realizada após 24h de repouso como proposto em Almeida (2008).

Análises para caracterização químicas

O valor de pH foi obtido através da medição do potencial com um eletrodo combinado imerso em suspensão solo:solução 1:2,5, usando como extrator a água e o KCl. A partir dos valores encontrados, foi possível estimar a variação do pH: $\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$.

A acidez potencial foi determinada através da extração com acetato de cálcio a uma concentração de 1 mol L^{-1} (pH 7,0) e titulação com hidróxido de sódio usando a fenolftaleína como indicador. Para a obtenção de cálcio, magnésio e alumínio trocáveis, utilizou-se KCl (1 mol L^{-1}). Sódio, potássio e fósforo trocáveis foram determinados utilizando a solução dupla ácida (Mehlich-1) como extratora, seguindo a compilação de métodos disponibilizada pela Embrapa (2011). Com os valores dos cátions trocáveis foi calculada a CTC efetiva ($CTC_e = Ca+Mg+K+Al$), CTC total ($T = Ca+Mg+K+H+Al$), e Retenção de cátions ($RC = CTC_e/\text{teor de argila}$).

A determinação direta da capacidade de troca de cátions pelo método do cátion índice (Verdade, 1956). Nesse caso, a amostra de solo é saturada com uma solução de acetato de sódio, depois o solo é lavado com álcool para a retirada do excesso de sódio, e então é utilizado acetato de amônio para extrair o sódio que havia sido adsorvido pelo solo, assim, a quantidade de sódio presente no extrato equivale à capacidade de troca de cátions do solo. Foi utilizado o Fotômetro de Chama Digimed DM-61 do Laboratório de Fertilidade do Solo para obtenção dos teores de sódio nos extratos.

O teor de carbono orgânico foi obtido através do método Walkley e Black modificado (1934), no qual a matéria orgânica é oxidada pelo dicromato em uma reação facilitada pelo aquecimento e presença de ácido sulfúrico. A matéria oxidada é calculada a partir das quantidades de dicromato reduzidos pela titulação com sulfato ferroso. A partir do valor de carbono orgânico, foi obtido o teor de matéria orgânica do solo através do fator 1,724.

Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) dos solos

A determinação do PCZ dos solos seguiu a metodologia descrita por Raij e Peech (1972) e Raij (1973). Nesse método, é utilizado 4g de solo (TFSA) e 20 ml de solução, de modo que a relação final é de 1:5 (solo:solução). Para cada solo são preparados e enumerados 28 tubos, formando quatro grupos de 7 tubos. Nesses tubos foram colocadas diferentes concentrações de NaNO_3 e também foram adicionadas diferentes quantidades de ácido ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou base ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e água destilada para completar o volume.

Após o preparo, as suspensões foram agitadas em agitador horizontal por 10min, sendo esse procedimento repetido 3 vezes ao dia durante 3 dias. Após 72h de contato, procedeu-se à leitura do pH e os valores obtidos foram plotados em gráfico relacionando os valores de pH (abscissa) e quantidade de ácido ou base adicionado (coordenada), sendo que cada grupo formou uma curva diferente e o ponto onde ocorria o cruzamento das curvas equivale ao PCZ do solo.

Tabela 1. Atributos químicos e teor de argila apresentados pelos solos.

Amostra	pH		Δ pH	CTC _e	T	CTC _d	RC	PCZ	MOS	Argila
	H ₂ O	KCl								
	-----cmol _c kg ⁻¹ -----						-----g kg ⁻¹ -----			
P1 A	3,7	3,0	-0,7	6,1	21,0	20,2	0,089	3,0	36,5	235
P1 Bt	4,4	3,3	-1,1	18,8	25,1	25,3	0,058	3,5	8,1	431
P2 Ap	5,1	4,1	-1,0	2,9	11,9	18,4	0,019	3,8	34,8	622
P2 Bt	4,7	4,0	-0,7	1,7	7,8	16,4	0,012	4,0	18,8	697
P3 A	5,4	4,7	-0,7	0,6	5,4	9,4	0,007	3,5	72,8	99
P3 Bt ₂	4,9	4,1	-0,8	0,9	2,7	5,9	0,003	3,8	4,6	355

*Valores de pH (H₂O, KCl), Δ pH, CTC_e, T, MOS e Argila dos horizontes P1 A, P1 Bt, P2 Ap e P2 Bt extraídos de Costa (2012).

Digestão sulfúrica

A TFSA foi macerada em cadinho de ágata e passada em peneira de malha equivalente a 80 mesh. Foi pesado 1g de cada amostra e colocado em tubos de digestão de 75ml, em seguida foi adicionado ácido sulfúrico (relação 1:1 com água destilada) e colocados para aquecer a 180°C por 30min em bloco digestor. Após esfriar, o extrato foi diluído (aproximadamente 50ml de água destilada) e filtrado com papel de faixa azul. A partir do extrato filtrado foi determinado alumínio (Al₂O₃) por complexometria titulando com sulfato de zinco (ZnSO₄); também foi determinado o teor de ferro (Fe₂O₃) por espectrofotometria de absorção atômica. O resíduo retido no filtro foi submetido ao ataque alcalino e a sílica (SiO₂) foi determinada pelo processo gravimétrico. Todo esse procedimento seguiu os princípios descritos em Vettori (1969). Com os valores de óxidos de Fe, Al e Si encontrados foram calculadas as relações Ki e Kr.

Determinação de Ferro e Alumínio extraídos por DCB e Oxalato ácido de amônio

Para essas extrações foram utilizadas amostras (TFSA) maceradas em cadinho de ágata e passadas em peneira de 80 mesh de malha. Na determinação do ferro pedogênico (Fe_d) e óxido de alumínio (Al_d) foi utilizado o método do Ditionito-Citrato-Bicarbonato de Sódio (DCB) a 80° (Mehra e Jackson, 1960; Inda Júnior e Kämpf, 2003). Os óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade (Fe_o e Al_o) foram obtidos por extração com oxalato ácido de amônio (0,2 mol l⁻¹ a pH 3,0) no escuro, seguindo metodologia sugerida em Schwertmann (1964) e McKeague e Day (1966).

Análises mineralógicas

As análises mineralógicas foram realizadas na fração argila dos horizontes A e Bt dos perfis estudados.

Para a obtenção da fração argila, a TFSA (após eliminação da matéria orgânica por peróxido de hidrogênio, Jackson, 1975) foi submetida à dispersão química com

NaOH e mecânica com agitação lenta (16h) em agitador tipo Wagner. Uma vez dispersa, a fração areia foi separada por peneiramento, e a fração argila por sequências de sifonamento. A suspensão coletada foi submetida a aquecimento (60°C), macerada em almofariz de ágata e passada em peneira de 48 mesh para uniformização.

O material foi então analisado sob três formas, como pó não orientado, concentrado de óxidos (Kämpf e Schwertmann, 1982; Singh e Gilkes, 1991), e agregados orientados sobre lâmina de vidro. Entretanto, para essa última forma, foi necessário realizar a eliminação de carbonatos e óxidos de ferro (Jackson, 1975). Para a caracterização de filossilicatos, o material foi saturado com KCl, depois foi feito um esfregão sobre as lâminas para orientação do material e posteriormente submetida a temperatura de 550°C

O aparelho utilizado foi o Difrátômetro de Raios X, modelo Shimadzu XDR 6000, que operou sob tensão de 40 kV, corrente de 20 mA, radiação de $K\alpha$ de Cu, e monocromador de cristal de grafite acoplado. O material sob forma de pó foi avaliado em uma amplitude de varredura de 5 a 70° 2 θ ; nas amostras orientadas sobre lâmina de vidro a amplitude foi de 3 a 33° 2 θ . Todo o material foi submetido a uma velocidade de registro de 1° 2 θ min⁻¹.

A identificação dos minerais, a partir do espaçamento interplanar (d), seguiu as instruções apresentadas por Brown e Brindley (1980) e Moore e Reynolds (1989).

Tabela 2. Teores de óxidos de Si, Fe e Al extraídos por digestão sulfúrica, DCB e oxalato, e constituição mineralógica apresentados pelos solos.

Amostra	Digestão Sulfúrica					DCB		Oxalato		Mineralogia*
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ki	Kr	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
	-----g kg ⁻¹ -----					-----g kg ⁻¹ -----				
P1 A	100	56	24	3,0	2,4	7,3	4,5	2,2	1,1	Ct, Es, Mi, Gb, Gt
P1 Bt	291	195	78	2,5	2,0	24,0	5,9	2,0	2,9	Ct, Es, Mi, Gb, Gt
P6 Ap	190	167	235	1,9	1,0	163,6	28,6	4,6	1,9	Ct, Gt, Hm
P6 Bt	210	220	234	1,6	1,0	144,0	46,9	1,5	0,55	Ct, Gt, Hm
Pe A	39	41	6	1,6	1,5	1,3	2,4	1,0	1,2	Ct, Gt, Hm
Pe Bt ₂	77	106	16	1,2	1,1	7,6	9,3	1,5	1,5	Ct, Gt, Hm

* Ct: caulinita; Es: esmectita; Gb: gibsitita; Gt: goetita; Hm: hematita; Mi: mica. **Valores dos óxidos extraídos por digestão sulfúrica, DCB e Oxalato, e identificação dos filossilicatos dos horizontes P1 A, P1 Bt, e P2 Ap extraídos de Costa (2012).

Construção das curvas de sorção e dessorção

Para a construção das curvas de sorção e dessorção foi seguido o método descrito em Linhares et al. (2009) e conservou-se uma relação solo:solução de 1:25.

Foi pesado 1g de TFSA em tubo de centrífuga de 50 ml (em triplicata). O eletrólito base escolhido para a manutenção da força iônica da solução foi o Ca(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹. Durante 72h, as suspensões passaram por ciclos de agitação (12h) e repouso (12h), durante os quais, eram feitos ajustes do pH (4,70 ± 0,02). Esse ajuste era realizado com a adição de HNO₃ e Ca(OH)₂ a 0,007 mol L⁻¹ cada. Após o tempo de equilíbrio, os solos foram submetidos a 5 concentrações de chumbo na forma de Cd(NO₃)₂ (5, 50, 100, 150 e 200 mg L⁻¹). Novamente as suspensões passaram por um período de 72h de equilíbrio, com ciclos de agitação e repouso e manutenção do pH.

Após as 72h de equilíbrio, as amostras foram centrifugadas (3.000 rpm) e os extratos guardados para posterior análise. O material remanescente nos tubos foi lavado com álcool (96°) para eliminação do excesso de nitrato e foi adicionado novamente $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol L⁻¹, e as suspensões foram submetidas a um novo período de 72h de equilíbrio e dessorção do cádmio sorvido. Por fim, as suspensões foram centrifugadas (3.000 rpm) e os extratos (tanto da sorção quanto dessorção) foram analisados em espectrofotômetro de absorção atômica.

A partir das leituras, os dados foram submetidos a dois ajustes: Freundlich e Langmuir.

A equação de Freundlich pode ser assim representada:

$$Q_{ads} = k_f C_e^n$$

Em que Q_{ads} é a quantidade de soluto retida pelo solo (mg kg⁻¹); C_e é a concentração do soluto na solução; K_f é o coeficiente de Freundlich; e n é um parâmetro adimensional associado à inclinação da isoterma (Soares e Casagrande, 2009).

A equação de Langmuir é aplicada da seguinte forma:

$$Q_{ads} = \frac{Ads_{m\acute{a}x} K_l C_e}{1 + K_l C_e}$$

Em que Q_{ads} é a concentração adsorvida (mg kg⁻¹); $Ads_{m\acute{a}x}$ é a capacidade de adsorção máxima; K_l é o coeficiente de Langmuir (L kg⁻¹); e C_e é a concentração do soluto na solução de equilíbrio (mg L⁻¹).

Também foi determinado o coeficiente de distribuição K_d através da fórmula:

$$K_d = \frac{Q_{ads}}{C_e}$$

Em que K_d é dado em L kg⁻¹.

Outro índice utilizado na análise dos dados obtidos foi o Índice de Histerese (IH) adimensional proposto por Vega et al. (2009a):

$$IH = \frac{Kr_{reten\c{c}ao}}{Kr_{sor\c{c}ao}}$$

Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (teste de Tukey) e teste de correlação simples. Foi utilizado o programa estatístico Assistat (Silva e Azevedo, 2009).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns dos parâmetros químicos e físicos dos solos estão expostos na Tabela 1. As amostras apresentaram pH variando de moderadamente a extremamente ácido, segundo classificação de Embrapa (2006). O ΔpH negativo indica que os solos apresentam superfície carregada negativamente (Costa, 2012).

Os valores de capacidade de troca de cátions (CTC_e , T, por Costa, 2012, e CTC_d) e de retenção de cátions (RC) representam a baixa capacidade destes solos para realizar trocas, o que já era esperado por se tratarem de solos altamente intemperizados (Ludwig et al., 2001). A CTC é uma importante característica do solo, por refletir seu poder tampão, e também controlar o equilíbrio entre a fase sólida e líquida (Tan e Dowling, 1984). Esses mesmos autores afirmaram que baixos valores de CTC, assim como os observados neste trabalho, estão associados a baixos teores de matéria orgânica e uma mineralogia dominada por caulinita.

Na Tabela 2 estão apresentados os dados referentes à mineralogia dos solos. A análise da assembleia mineralógica aponta a presença de caulinita em todos os horizontes, predomínio de goethita e hematita, e presença de esmectita no P1 (Costa, 2012). Essa condição também justifica os baixos valores de PCZ, pois o domínio de minerais filossilicatados proporciona valores mais baixos (P1 e P3), enquanto a presença de óxidos eleva os valores de PCZ (P2) (Chorover e Sposito, 1995). Outro índice que comprova o alto nível de intemperismo dos solos é o Ki. Para Garcia et al. (2013), os solos com valores de Ki abaixo de 2,2 podem ser considerados como constituídos de partículas na fração argila de baixa atividade (caulinita e óxidos de Fe e Al). O que condiz com os resultados apresentados na tabela, onde os maiores valores de Ki foram apresentados pelos horizontes com esmectita (P1) na sua constituição.

As curvas geradas a partir das concentrações de cádmio detectadas na solução de equilíbrio e a quantidade do elemento adsorvido e desorvido pelo solo (Figura 1) apresentaram uma relação linear entre a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio, ou seja, se encaixaram na categoria das curvas tipo C, descritas como um constante compartilhamento do cádmio entre a interface do solo e a solução (Sposito, 2008; Soares e Casagrande, 2009). Estudando Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, Linhares et al. (2009) também obtiveram isotermas tipo C na descrição do fenômeno de sorção de cádmio.

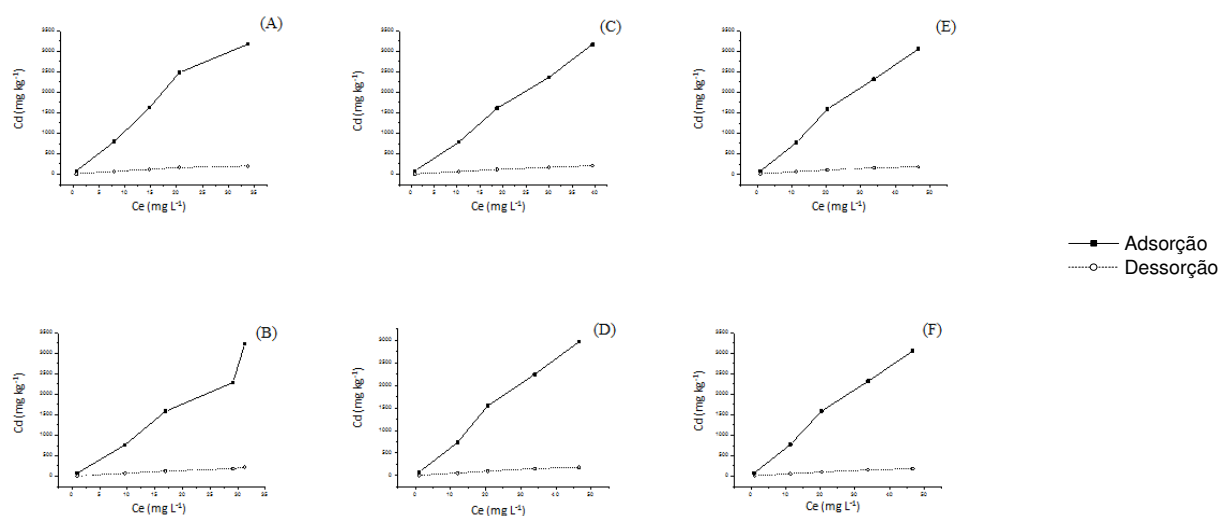


Figura 1. Curvas de sorção e dessorção de cádmio. (A) P1 A; (B) P1 Bt; (C) P2 Ap; (D) P2 Bt; (E) P3 A; (F) P3 Bt₂.

O ajuste dos dados de sorção e dessorção de Cádmio nos solos estudados foi realizado segundo as equações de Freundlich e Langmuir (Tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros obtidos através das equações linearizadas de Freundlich e Langmuir.

Amostra	Freundlich			Langmuir		
	n	Kf (1 kg ⁻¹)	R ² da curva	Ads _{Max} (mg kg ⁻¹)	Kl (1 kg ⁻¹)	R ² da curva
Sorção						
P1 A	0,91	135,83	0,99	21,20	5,97	0,32
P1 Bt	1,03	81,32	0,99	-49,47	-1,68	0,04
P2 Ap	0,95	94,32	1,00	37,10	2,25	0,27
P2 Bt	0,98	70,78	1,00	74,21	0,94	0,10
P3 A	0,92	90,91	1,00	18,55	4,57	0,57
P3 Bt ₂	1,03	45,91	1,00	37,10	1,25	0,79
Dessorção						
P1 A	0,84	11,99	0,99	416,67	0,03	0,88
P1 Bt	0,95	8,15	0,99	1.111,11	0,01	0,42
P2 Ap	0,87	8,70	0,99	555,56	0,01	0,87
P2 Bt	0,92	5,81	0,99	666,67	0,01	0,74
P3 A	0,80	8,89	0,99	357,14	0,02	0,88
P3 Bt ₂	0,87	2,62	0,99	312,50	0,01	0,37

O ajuste de Freundlich foi o que apresentou a melhor correlação com os dados (maiores valores de R²). Estudando a cinética da sorção de cádmio em solo de carga variável, Wang et al. (2009) também encontraram um melhor ajuste utilizando a equação de Freundlich. Para Jiang et al. (2010) isso indica a existência de diferentes sítios de adsorção na superfície coloidal. E a partir da equação gerada foram obtidos os valores das constantes n e Kf.

Os valores de Kf variaram entre 135,83 mg.kg⁻¹ a 45,91 mg.kg⁻¹. Esse parâmetro, também conhecido como coeficiente de distribuição, representa a afinidade de sorção do metal em solução pela fase sólida, podendo ser utilizado como indicador da capacidade de retenção do solo (Hosseinpur e Dandanmozd, 2010). Portanto, quanto maior o Kf, maior a quantidade de metal sorvido. Percebe-se um comportamento decrescente entre os horizontes estudados dentro de um mesmo perfil, e entre os perfis.

A constante de Freundlich (n) representa a intensidade de adsorção (Jalali e Maharrami, 2007) e a homogeneidade da superfície (Soares e Casagrande, 2009) e os solos apresentaram valores variando entre 0,91 e 1,03. O comportamento das amostras em relação ao valor de n foi inverso ao comportamento observado nos valores de Kf, ou seja, os horizontes B apresentaram valores mais altos em relação aos horizontes A, indicando que o cádmio foi adsorvido de uma forma mais intensa e em uma superfície mais homogênea nos horizontes subsuperficiais, porém em menor quantidade.

Podem ser visualizados diferentes valores das constantes de Freundlich encontradas a partir dos experimentos de sorção e dessorção, sugerindo uma significativa histerese. É notória a redução da afinidade entre a superfície e o metal (Kf). Por outro lado, a intensidade da ligação (n) permaneceu muito semelhante, o que pode justificar a alta irreversibilidade da retenção de cádmio pelo solo.

Quando a isoterma ajustada pelo modelo de Freundlich apresenta uma relação linear, é possível obter também a constante Kd (dados apresentados na Tabela 4) (Vries et al., 2011). Esse parâmetro, também denominado coeficiente de distribuição, é utilizado na descrição da mobilidade do íon na solução (Morera et al., 2001). Portanto, quanto maior o valor Kd, maior a afinidade do íon pela superfície reativa e menor sua mobilidade, logo é notória a relação entre Kf e Kd nos dados apresentados.

Tabela 4. Valores de Kd obtidos em cada concentração aplicada aos solos.

Amostra	Concentrações (mg L ⁻¹)				
	05	50	100	150	200
P1 A	12,77aA	8,72aB	8,39aB	7,99aB	5,98abC
P1 Bt	7,97bA	7,70abA	7,54abA	6,44abA	7,15aA
P2 Ap	8,84bA	6,40bcB	6,32bcB	5,73bcB	5,28bcB
P2 Bt	5,75cA	4,51dAB	4,89aAB	4,56cAB	3,89cB
P3 A	8,99bA	5,55cdB	5,16cBC	4,66cBC	3,89cC
P3 Bt ₂	2,63dA	1,55eA	1,94dA	1,62dA	1,64dA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade.

Foi observada uma redução significativa do valor de Kd em função do aumento da concentração de cádmio, exceto para a amostra P1Bt, provavelmente em virtude da ocupação dos sítios ativos de maior afinidade desde as concentrações mais baixas, e uma vez saturados esses sítios, ocorre um aumento das ligações não específicas, reduzindo o Kd (Sastre et al., 2006). Quando se avalia a diferença entre solos, percebe-se que o P3, principalmente o horizonte Bt₂, apresenta uma afinidade pelo cádmio muito menor do que os demais, provavelmente por ser este o horizonte com menores teores de óxidos, argila, matéria orgânica e CTC. Os maiores valores de Kd apresentados pelo P1 podem ter sido influenciados pelo conteúdo de minerais 2:1 que esse solo apresenta.

Covelo et al. (2007) conseguiu correlacionar os maiores valores de K_d à presença de minerais 2:1 nos solos.

Na matriz de correlações apresentada na Tabela 5, está presente uma relação positiva entre o teor de óxidos de Al e a afinidade do solo pelo cádmio (0,89). Os óxidos são reconhecidamente eficientes na sorção de metais por uma série de características, especialmente sua alta superfície (Brown Jr. e Calas, 2011). Silveira et al. (2008) estudando Latossolo Amarelo distrófico encontrou que 98% do cádmio se encontrava adsorvido na superfície dos óxidos, e que apesar da superfície dos óxidos ser passível de solubilização, ela é menos prontamente disponível do que a fração trocável. Segundo Alleoni et al. (2005), a adsorção de cádmio ocorre em duas etapas: rapidamente nas superfícies de troca dos óxidos de Al, seguida por uma lenta entrada do íon na fase sólida (recristalização). Em baixas concentrações de cádmio, como observadas neste trabalho (insuficientes para alcançar a máxima capacidade dos solos), o metal é adsorvido pelos óxidos de Al através de ligações específicas e covalentes nos sítios de alta afinidade (Tiller et al., 1984).

Tabela 5. Coeficientes de correlação simples entre os atributos dos solos e o n, Kf e Kd obtidos a partir da linearização da equação de Freundlich.

	pH	CTC _e	T	CTC _d	RC	MOS	PCZ	SiO _{2t}	Al ₂ O _{3t}	Fe ₂ O _{3t}	Ki
Sorção											
n	0,05	0,01	0,01	0,06	-0,24	*-0,85	0,50	0,52	0,60	0,06	-0,32
Kf	-0,56	0,59	0,51	0,55	0,77	0,50	-0,81	-0,09	-0,41	-0,11	*0,84
Kd	0,73	*0,91	**0,94	**0,95	*0,85	0,56	-0,79	0,62	-0,39	0,14	**0,93
Dessorção											
n	-0,23	0,41	0,56	0,50	0,19	*-0,81	0,39	*0,91	*0,89	0,46	0,09
Kf	-0,44	0,65	0,59	0,59	0,73	0,56	-0,77	0,01	-0,35	-0,08	*0,83

*significativo ao nível de 1% de probabilidade; *significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Foi encontrada uma alta correlação positiva (0,918) estabelecida entre o teor de óxidos de silício e a constante n. Os teores de óxidos de silício estão relacionados aos minerais filossilicatados parcial ou totalmente destruídos durante a digestão sulfúrica, portando, essa alta correlação pode indicar uma forte relação entre o cádmio de os minerais filossilicatados, em especial a caulinita, por ser predominante na assembleia mineralógica dos solos estudados. Jiang et al. (2010) tiveram 25,62% do Cd(II) adsorvido na caulinita liberado durante o processo de dessorção. Em baixos valores de pH (abaixo de 5,5), o cádmio é adsorvido pela caulinita através de ligações de esfera externa com os sítios da face silanol (Angove et al., 1998).

A homogeneidade da superfície coloidal/reactiva do solo se refere à proporção das suas frações (matéria orgânica, minerais silicatados e óxidos) que por sua vez definirão se o solo terá uma maior ou menor capacidade de se ligar ao metal, e ainda a força e intensidade dessa ligação (Covelo et al., 2008). Essa teoria é comprovada pela correlação negativa entre MOS e n (-0,85 para sorção, -0,81 para dessorção), indicando que quanto menos matéria orgânica (caso dos horizontes B), maior será a homogeneidade da superfície, e, conseqüentemente, maior valor n. E, por outro lado, a presença de matéria orgânica reduz a dessorção, provavelmente em função da formação de complexos organometálicos estáveis.

Foi constatada uma correlação positiva entre K_d e os parâmetros ligados a capacidade de troca catiônica (CTC_e, T, CTC_d e RC). Souza Braz et al. (2013)

estudando solos da Amazônia também atribuíram à CTC um importante papel na determinação do Kd. Pierangeli et al. (2004), estudando a adsorção e dessorção de Cd, Cu e Pb em amostras de Latossolo também encontraram uma menor adsorção nos horizontes B. Os mesmos autores acreditam que isso possa estar relacionando com o maior teor de MOS e também menores valores de PCZ apresentados pelos horizontes A, indicando uma maior quantidade de cargas negativas nestes. Porém, não foram encontradas correlações significativas entre o Kf e os parâmetros do solo além do Ki, mas esse pode ser resultado da forte contribuição de vários fatores sobre a capacidade de adsorção, como sugerido por Linhares et al. (2009). Esses mesmos autores ainda lembram que as correlações não implicam necessariamente em uma relação de causa e efeito, mas que podem ser consideradas como referências ou tendências.

Apesar de não ter se correlacionado significativamente com nenhum dos parâmetros estudados, é fundamental lembrar que o ponto de carga zero (PCZ) é uma importante propriedade do solo que descreve o balanço de cargas de superfície (Fontes et al., 2001). Durante o experimento, o pH foi mantido em 4,7 (valor superior ao PCZ médio dos solos), e a força iônica da solução se manteve constante, portanto espera-se que a densidade de carga superficial dos solos estivesse carregada negativamente, favorecendo a CTC. A capacidade de troca de cátions notoriamente influencia a sorção de cádmio. Essa teoria foi comprovada nos trabalhos de Adhikari e Singh, 2003, que comprovaram a preferência do íon cádmio em formar complexos de esfera externa, de baixa afinidade e trocáveis.

O Índice de Histerese (IH) foi proposto por Vega et al. (2009) para inferir sobre a irreversibilidade da sorção do metal pelo solo e os valores obtidos pelos solos estão apresentados na Tabela 6. Esse índice relaciona a capacidade de retenção verificada durante o procedimento de sorção e dessorção, daí a ideia de histerese. Quanto mais próximo o valor do IH estiver de 1, maior a irreversibilidade da retenção do metal. A partir da tabela, observa-se um aumento do índice com o aumento da dose adicionada ao solo.

Tabela 6. Valores do Índice de Histerese (IH) obtidos pelos solos.

Amostra	Concentrações (mg L ⁻¹)				
	05	50	100	150	200
P1 A	0,91bcC	0,91cdC	0,92cB	0,93bA	0,94bA
P1 Bt	0,90cC	0,90dC	0,92cB	0,92cB	0,93bA
P2 Ap	0,91cB	0,92cB	0,93bcA	0,93bcA	0,93bA
P2 Bt	0,92bC	0,93bBC	0,94bAB	0,93bAB	0,94bA
P3 A	0,90cC	0,92bcB	0,93bA	0,93bA	0,94bA
P3 Bt ₂	0,94aB	0,97aA	0,96aA	0,97aA	0,97bA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade.

Muitos estudos apontam que reações de esfera externa são as responsáveis pela sorção do cádmio (Jiang et al., 2010; Appel e Ma, 2002; Srivastava et al., 2005; Vega et al., 2009b), e isso promoveria uma alta reversibilidade da retenção. Entretanto isso não foi observado nos dados deste trabalho. A grande retenção (valores IH próximos à 1) do cádmio pelos solos pode ser devido alguns fatores: as baixas concentrações utilizadas; o tempo de contato de sorção; e o rigoroso controle do pH durante todo o processo.

As doses de cádmio aplicadas ao solo não foram suficientes para atingir sua capacidade máxima de sorção, por isso o gráfico aponta apenas a primeira região de sorção, aquela com maior energia de ligação (Soares e Casagrande, 2009). Estudos apontam que em baixas concentrações iniciais o cádmio seria fortemente ligado, formando complexos de esfera interna com os sítios carregados negativamente disponíveis, em uma reação endotérmica e pouco reversível, reduzindo a dessorção (Mustafa et al., 2006; Roth et al., 2012).

Srivastava et al. (2008) estudaram o efeito do tempo de reação sobre a sorção e dessorção do cádmio. Para esses autores, a diminuição da dessorção do cádmio com o aumento do tempo pode estar relacionada com a difusão inter e intra-partículas (no caso, de caulinita), e isso pode ser mais pronunciado em caulinitas naturais, por apresentarem menores estágios de cristalinidade e mais defeitos nas bordas e faces externas. Além disso, a presença de ácidos húmicos (ligados ao ferro) interagindo com caulinita promove a formação de novos sítios ativos que aumentam a irreversibilidade da sorção do cádmio através da formação de complexos (Arias et al., 2001).

Wang et al. (2009) estudaram o efeito do pH na dessorção de cádmio e chegaram a conclusão de que a redução do pH favorece a dessorção. Isso ocorre porque o íon H^+ competirá pelos sítios de troca com o Cd^{2+} , logo, a dessorção de cádmio consome H^+ (Farrah et al., 1980). Entretanto, durante todo o experimento, o pH das suspensões foi mantido constante ($4,7 \pm 0,2$), o que pode ter limitado a dessorção do metal.

De qualquer forma, a irreversibilidade da sorção observada nos dados é vantajosa na imobilização do cádmio. Porém, mais estudos são necessários para o entendimento das causas da histerese.

4. CONCLUSÕES

Não foi obtido o máximo de adsorção de cádmio pelos solos estudados.

O ajuste das isotermas seguindo a equação de Freundlich foi o que melhor se adequou aos resultados obtidos.

Os parâmetros n , K_f , e K_d foram úteis no estudo do comportamento dos solos em relação à capacidade sorptiva, e se correlacionaram com atributos ligados a capacidade de troca de cátions (CTC_e , T e CTC_d), assim como aos teores de matéria orgânica, óxidos de Si e Al, e o índice de intemperismo K_i .

O índice de histerese (IH) serviu para comparação da capacidade de retenção dos solos, assim como a interação entre o metal e o solo nas diferentes concentrações utilizadas. E a medida que aumentou a concentração de cádmio aplicada, maior a irreversibilidade (valores de IH próximos a 1) da sorção.

5. REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, T, SINGH, M. V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. **Geoderma**. n. 114, p. 81-92, 2003.
- ALLEONI, L. R. F., et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Sci. Agron**. v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.
- ALMEIDA, B. G. Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e uso de condicionadores químicos no estudo da qualidade do solo, 105p, Tese Doutorado. ESALQ/USP. 2008.
- ANGOVE, M. J.; JOHNSON, B. B.; WELLS, J. D. The influence of temperature on the adsorption of cadmium (II) and cobalt (II) on kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**. n. 204, p. 93-103, 1998.
- APPEL, C., MA, L. Concentration, pH, and surface effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. **J. Environ. Qual**. vol. 31, p. 581-589, 2002.
- ARIAS, M.; SOTO, B.; BARRAL, M. T. Interaction of cadmium with organo-mineral associations. **Agrochimica**. vol. 45, n. 5/6, p. 218-227, 2001.
- BLAKE, G.R.; K.H. HARTGE. 1986. Bulk density. p. 363–375. In A. Klute (ed.) Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI, USA.
- BOAVENTURA, Sara Ferreira; HADLICH, Gisele Mara; CELINO, Joil José. Índices de Contaminação de Metais Traço em encostas, manguezais e apicuns, Madre de Deus, Bahia. **Geociências**, São Paulo, v.30, n 4, 2011.
- BROWN JR. G. E., CALAS, G. Environmental mineralogy – Understanding element behavior in ecosystems. **Comptes Rendus Geoscience**. n. 343, p. 90-112, 2011.
- BROWN, G.; BRINDLEY, G.W. X-ray Diffraction Procedures for clay mineral Identification. In: BRINDLEY, G.W; BROWN, G. London: **Mineralogical Society**, 1980 chapter 5, p. 305-360.
- BRUEMMER, G. W.; GERTH, J.; HERMS, U. Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. **Z. Pflanzenernaehr. Bodenk**. n. 149, p. 382-398, 1986.
- CERQUEIRA, B. et al. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. **Geoderma**, v. 162, 2011.
- CHOROVER, J., SPOSITO, G. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 59, n. 5, p. 875-884, 1995.
- COSTA, E. U da. Caracterização e gênese de Argissolo e Nitossolo na Bacia Cabo, Pernambuco. 2012, 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2012.

- COVELO, E. F., et al. A tree regression analysis of factors determining the sorption and retention of heavy metals by soil. **Geoderma**. n 147, p. 75-85, 2008.
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II: soil ranking and influence of soil characteristics. **Journal os Hazardous Materials**. n. 147, p. 862-870, 2007c.
- DIAS, N. M. P. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácricos. Rev. **Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 5, n. 2, 2001.
- ECHEVERRÍA, J. C. et al. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, v. 101, 1998.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. Ed. Ver. Atual. Rio de Janeiro, 2011. 230p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2013. 353p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Levantamento de reconhecimento de baixa e média intensidade dos solos do Estado de Pernambuco. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, Boletim de Pesquisa, 2000.
- FARRAH, H.; HATTON, D.; PICKERING, W. F. The affinity of metal ions for clay surfaces. **Chemical Geology**. n. 28, p. 55-68, 1980.
- FLINT, A. L.; FLINT, L.E. Particle density. In: DANE, J. H.; TOPP. G. C. (Ed.). Methods of soil analysis. Madison: Soil Science Society og America,. pt. 4, p. 229-240, 2002.
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**. vol. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.
- GARCIA, C. H. P., et al. Chemical properties and mineralogy of soils with plinthite and petroplinthite in Iranduba (AM), Brazil. **R. Bras. Ci. Solo**. n. 37, p. 936-946, 2013.
- GEE, G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H. & TOPP, G.C., eds. Methods of soil analysis. Physical methods. Madison, Soil Science Society of America Journal, Madison, Part 4. p.255-293, 2002.
- GREENE-KELLY, R. Identification of the montmorillonoides. **J. Soil Sci.**, vol. 4, p. 233-237, 1953.

- GROSSMAN, R. B.; REINSCH, T. G. Bulk density and linear extensibility. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (Ed.). *Methods of soil analysis*. Madison: Soil Science Society of America, pt. 4, p. 201-225, 2002.
- HOSSEINPUR, A. R.; DANDANMOZD, F. Sorption characteristics of copper in some calcareous soils of western Iran. **Journal of American Science**. vol. 6, n. 11, p. 103-108, 2010.
- INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **R. Bras. Ci. Solo**. n. 27, p. 1139-1147, 2003.
- JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis: advance Course**. 29. ed. Madison, 1975. 895 p.
- JALALI, M.; MOHARRAMI, S. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of Western Iran. **Geoderma**. n. 140, p. 156-163, 2007.
- JIANG, M. et al. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. **Desalination**. n. 252, p. 33-39, 2010.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clay and Clay Minerals**. Vol. 30, n. 6, p. 401-408, 1982.
- KOENING, Maria Luise et al. Impactos da construção do Porto de Suape sobre a comunidade fitoplânctônica no estuário do rio Ipojuca (Pernambuco-Brasil). *Acta Bot. Bras.*, São Paulo, v. 16, n. 4, out. 2002.
- LIAGHATI, T.; PREDA, M.; COX, M. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. **Environment International**, v. 29, 2003.
- LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesq. Agropec. Bras.** v. 44, n. 3, p. 291-299, 2009.
- LUDWIG, B. et al. Assessment of cation and anion Exchange and pH buffering in na Amazonian Ultisol. **Geoderma**. n. 102, p. 27-40, 2001.
- McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Can. J. Soil Sci.**, n. 46: 13-22, 1966.
- MEHRA, J. P.; JACKSON, M. L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. *Clay Clay Miner.* v. 7, p. 317-327, 1960.
- MIRANDA, J. B.; SILVA, H. K. P. Avaliação da contaminação por metais pesados nas áreas estuarinas de Pernambuco: uma revisão bibliográfica. **Rev. de Ciência, Tecnologia e Humanidade do IFPE**, v. 3, n. 1, 2011.

- MOORE, D. M.; REYNOLDS, R.C. **X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals**. Oxford: Oxford University Press, 1989. 378 p.
- MORAES, A. F. de; HORN, A. H. Vulnerabilidade química dos solos a contaminação por chumbo, em áreas com extração e calcinação de calcário no estado de Minas Gerais – Brasil. **Geonomos**, v.17, n. 1, 2009.
- MORERA, M. T. et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**. n. 113, p. 135-144, 2001.
- MUSTAFA, G.; KOOKANA, R. S.; SINGH, B. Desorption of cadmium from goethite: Effects of pH, temperature and aging. **Chemosphere**. n. 64, p. 856-865, 2006.
- OLIVEIRA, L. F. C. et al. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 14, n. 8, 2010.
- PROKOP, Z., et al. Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium on soil samples. **Environmental Research**. n. 91, p. 119-126, 2003.
- RAIJ, B. V. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**. Vol. 32, n, 18, p. 337-347, 1973.
- RAIJ, B. V.; PEECH, M. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.** v 36, n 4, p. 587-593, 1972.
- ROTH, E., MANCIER, V., FABRE, B. Adsorption of cadmium on different granulometric soil fractions: influences of organic matter and temperature. **Geoderma**. n. 189, p. 133-143, 2012.
- SÁNCHEZ-CAMAZANO, M., SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J., LORENZO, L. F. The content and distribution of cadmium on soils as influenced by the soil properties. **The Science of the Total Environment**. n. 156, p. 183-190, 1994.
- SANTOS, R.D. et al. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 5.ed. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 100p.
- SASTRE, J.; RAURET, G.; VIDAL, M. Effect of cationic composition of sorption solution on the quantification os sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**. n. 140, p. 322-339, 2006.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*. 105: 194-202, 1964.
- SILVA, F. de A. S. e.; AZEVEDO, C. A. V. de. Principal Components Analysis in the Software Assistat-Statistical Attendance. In: **WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE**, 7, Reno-NV-USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009.

- SILVEIRA, M. L. A. e ALLEONI, L. R. F. Cooper adsorption in tropical oxisoils. **Braz. Arch. Biol. Technol.**, v. 46, 2003.
- SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; CHANG, A. Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em Latossolos tratados com biossólido. **R. Bras. Ci. Solo.** n. 32, p. 1087-1098, 2008.
- SINGH, B.; GILKES, R. J. Concentration of iron oxides from soil clay by 5M NaOH treatment: the complete removal of sodalite and kaolin. **Clay Minerals.** vol. 26, p. 463-472, 1991.
- SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção e Modelos. In: Tópicos Ci. Solo. n. 6, p. 71-201, 2009.
- SOUZA BRAZ, A. M. et al. Prediction of the distribution coefficients of metals in Amazonian soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety.** n. 95, p. 212-220, 2013.
- SPARKS, D. L. Sorption Phenomena on Soils. In: __. Environmental Soil Chemistry. 2ed, Academic Press, cap 5, p. 135-185, 325p. 2003.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. 2ed, Oxford University Press, 329p. 2008.
- SRIVASTAVA, P. et al. Cadmium and Lead desorption from kaolinite. In: Branett, M. O., Kent, D. B. **Developments in Earth & Environmental Science.** 7. ed. Elsevier. p. 205-233, 2008.
- SRIVASTAVA, P.; SINGH, B.; ANGOVE, M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science.** n. 290, p. 28-38, 2005.
- SUAPE (Complexo Industrial Portuário Governador Eraldo Gueiros) 2013. Histórico. Disponível em: <http://www.suape.pe.gov.br/institucional/historic.php>. Acessado em: 13/12/13.
- TAN, K. H., DOWLING, P. S. Effect of organic matter on CEC due to permanent and variable charges in selected temperate region soils. **Geoderma.** n. 32, p. 89-101, 1984.
- TEIXEIRA, R. S., et al. Mobility of potentially harmful metals in latosols impacted by the municipal solid waste deposit of Londrina, Brazil. **Applied Geochemistry,** v. 25, 2010.
- TILLER, K. G. et al. The relative affinities of Cd, Ni and Zn, for different soil clay fractions and goethite. **Geoderma.** n. 34, p. 17-35, 1984.
- VEGA, F. A.; COVELO, E. F.; ANDRADE, M. L. Hysteresis in the individual and competitive sorption of cadmium, copper, and lead by various soil horizons. **Journal of Colloid and Interface Science.** n. 331, p. 312-317, 2009a.

- VEGA, F. A.; COVELO, E. F.; ANDRADE, M. L. The role of cation Exchange on the sorption of cadmium, copper and lead by soils saturated with magnesium. **Journal of Hazardous Materials**. n. 171, p. 262-267, 2009b.
- VERDADE, F. C. Observação sobre métodos de determinação da capacidade de troca de cations do solo. **Bragantia**. Vol. 15, p. 393-401, 1956.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solo. (Boletim Técnico, 7). Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969.24p.
- VRIES, W., MCLAUGHLIN, M. J., GROENENBERG, J. E. Transfer function for solid-solution partitioning of cadmium for Australian soils. **Environmental Pollution**. n. 159, p. 3583-3594, 2011.
- WALKLEY, A. & BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Sci.**, vol. 37, p 29-38, 1934.
- WANG, D. et al. Kinetics of soil cadmium desorption under simulated acid rain. **Ecological Complexity**. n. 6, p. 432-437, 2009.
- ZAMAN, M. I., et al. Heavy metal desorption kinetic as affected by anions complexation onto manganese dioxide surfaces. **Chemosphere**. n. 77, p. 747-755, 2009.

CAPÍTULO II SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CHUMBO EM SOLOS DA BACIA DO CABO, PERNAMBUCO

RESUMO

Quando a concentração de um elemento excede a capacidade de sorção do solo, ele pode ser absorvido pelas plantas ou lixiviado para as águas subterrâneas. Quando o elemento em questão é um metal pesado, esse desequilíbrio pode tomar proporções danosas para o ser humano. Por isso, é de vital importância a realização de estudo visando entender e quantificar a capacidade de retenção dos solos, especialmente em áreas de intensa atividade antrópica, como acontece na Bacia do Cabo, no litoral de Pernambuco. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi a determinação da capacidade de sorção e dessorção dos três solos mais relevantes da região do Complexo Portuário Industrial de SUAPE. A partir dos ensaios realizados, também determinou-se a retenção do chumbo pelo solo através do índice de histerese. Não foi atingido o ponto máximo de adsorção dos solos, que apresentaram baixa dessorção e, conseqüentemente, alta retenção. O comportamento do chumbo foi estudado a partir dos valores de n e K_f (obtidos através da equação de Freundlich) e coeficiente de distribuição (K_d), e esse parâmetros se correlacionaram a propriedades físicas, químicas e mineralógicas, com destaque para aquelas relacionadas ao balanço de cargas do solo (CTC e PCZ) e teores de óxidos, indicando o papel das reações de superfície no processo de retenção de chumbo.

Palavras-chave: histerese, metais pesados, solos tropicais.

SORPTION AND DESORPTION OF LEAD IN SOILS OF CABE BASIN, PERNAMBUCO

ABSTRACT

When a concentration of an element exceeds the soil's sorption capacity, it could be up take by plants, or leaching to underground waters. If this element is a heavy metal, like lead, this unbalance may take damages proportions to nature and human being. Because this, it is really important researches to understand and quantify the retention capability of soils, especially in populated regions, like Cabo Basin, Pernambuco's coast. This way, the aim of this paper was to determine sorption and desorption capacity of tree soils of SUAPE region. The retention capability was determinate through the hysteresis index. The maxima sorption capacity wasn't reach, but the soils had low desorption and high retention. The lead's behavior was studied by n and K_f parameters and distribution coefficient (K_d). These values had correlation with physical, chemical and mineralogical proprieties of soils, especially CEC, ZPC and oxides, suggesting the role of superficial reactions in lead's retention process.

Keywords: hysteresis, heavy metals, tropical soils.

1. INTRODUÇÃO

A Bacia Cabo ocupa toda a faixa costeira ao sul do estado pernambucano, onde se apresentam (entre outras) três formações: Cabo, Ipojuca e Barreiras (Lima Filho et al., 1996). A Formação Cabo é constituída por conglomerados (granitos, gnaises, biotita xisto, arenitos) (Nascimento et al., 2003). Na formação Ipojuca, ocorre traquitos, riolitos e, em menor expressão, basalto, ignimbritos e granitos, e é comum a ocorrência de solos classificados como Nitossolos (Nascimento et al., 2004; Lima Filho et al., 1996). A Formação Barreira é baseada em sedimentos argilo-arenosos, que originam principalmente Latossolos e Argissolos com baixos teores de óxidos de ferro (Correa et al., 2008).

Nessa região, foram encontrados solos com menor e maior grau de intemperismo (Costa, 2012). Na mineralogia dos solos altamente intemperizados, como os presentes na Bacia do Cabo, predominam os minerais filossilicatados do tipo 1:1 (principalmente caulinita), óxidos de Fe e Al (goethita e hematita – Fe; gibbsita – Al). Mas apesar dessa aparente simplicidade, esses solos apresentam grande variabilidade de características químicas, sendo fundamental a caracterização da carga elétrica superficial das suas partículas (Fontes et al., 2001). Afinal, a maior parte da atividade sorviva ocorre ao longo das bordas e superfícies da estrutura dos minerais (Miranda-Trevino e Coles, 2003). No caso dos solos relativamente menos intemperizados, que ainda apresentam minerais 2:1 em sua assembleia mineralógica, o comportamento químico será marcado por uma alta capacidade de troca catiônica em virtude da alta densidade de sítios de carga permanente (Fontes e Alleoni, 2006).

Os solos de carga variável geralmente tem uma baixa densidade de cargas de superfície, e estas são, predominantemente, dependentes de pH, ou seja, de acordo com o valor do pH da solução do solo, as superfícies podem estar positiva ou negativamente carregadas, ou ainda não apresentar carga (PCZ) (Yang et al., 2004). Esses solos também apresentam baixa capacidade de troca de cátions quando comparados a solos menos intemperizados. A CTC (que depende do conteúdo e tipo de argila e matéria orgânica) é outra propriedade que reflete a densidade de cargas superficiais das partículas do solo e serve de predição da capacidade do solo em se ligar a certas espécies de metais pesados de forma mais ou menos forte (Covelo et al., 2008).

Os óxidos de Fe e Al são importantes sorventes de metais pesados, devido, principalmente, ao seu reduzido tamanho (e conseqüente alta superfície específica) e o processo de sorção ocorre inicialmente de forma rápida (na superfície externa), passando para uma fase mais lenta, durante a qual o metal se difunde para o interior da partícula (Brown e Calas, 2011; Cornel e Schwertmann, 2003). Na caulinita, a maior parte da atividade de sorção ocorrerá nas bordas e ao longo da superfície da estrutura do mineral, onde falhas criam uma pequena rede de cargas dependentes do pH (Miranda-Trevino e Coles, 2003; Bhattacharyya e Gupta, 2008).

Nos minerais expansíveis, do tipo 2:1, a sorção de cátions será favorecida pela maior área superficial específica e maior densidade de sítios permanentes de carga negativa; tanto que, em seu trabalho, Businelli et al. (2003) encontrou a seguinte seqüência de capacidade de sorção: ilita > montmorilonita > caulinita > goethita. A matéria orgânica também faz parte da fase sólida do solo e sua alta capacidade de se

ligar aos metais pesados se dá pelo elevado número de grupos funcionais que se ligam fortemente aos cátions, especialmente em condições ácidas (Bruemmer et al., 1986).

Sendo assim, o solo pode funcionar como um grande reservatório de metais pesados devido sua alta capacidade de retenção (Yang et al., 2004). Porém, a heterogeneidade do solo torna muito difícil o estudo da mobilidade e distribuição dos metais, por isso experimentos de sorção são muito importantes, especialmente quando seguidos por testes de dessorção (Cerqueira et al., 2011a).

Nesse tipo de experimento é comum observar que a dessorção é um fenômeno mais difícil do que a sorção, e que nem todo o metal adsorvido será dessorvido, indicando uma certa irreversibilidade do processo, e essa histerese é um importante parâmetro no estudo dos tipos de ligações envolvidas na retenção do metal pelo solo (Businelli et al., 2003). Por exemplo, no caso da goethita, a adsorção dos metais pesados é determinada por três etapas diferentes: adsorção superficial, difusão para dentro das partículas, e adsorção ou fixação em posições internas da partícula. A lenta difusão dos metais pesados para o interior dos minerais sob condições naturais pode, em parte, explicar porque os metais adicionados ao solo como sais solúveis ou depositados por processos de poluição se tornam imobilizados e menos disponíveis com o tempo (Bruemmer et al., 1986).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a sorção e dessorção de chumbo por solos da Bacia do Cabo, assim como estabelecer quais características físicas, químicas e mineralógicas mais se relacionam com a capacidade de retenção desses solos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho de caracterização física, química e mineralógica apresentado no Capítulo I também serviu de base para a discussão apresentada neste Capítulo II.

Construção das curvas de sorção e dessorção

Para a construção das curvas de sorção e dessorção foi seguido o método descrito em Linhares et al. (2009) e conservou-se uma relação solo:solução de 1:25.

Foi pesado 1g de TFSA em tubo de centrífuga de 50 ml (em triplicata). O eletrólito base escolhido para a manutenção da força iônica da solução foi o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol L^{-1} . Durante 72h, as suspensões passaram por ciclos de agitação (12h) e repouso (12h), durante os quais, eram feitos ajustes do pH ($4,70 \pm 0,02$). Esse ajuste era realizado com a adição de HNO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 0,007 mol L^{-1} cada. Após o tempo de equilíbrio, os solos foram submetidos a 5 concentrações de chumbo na forma de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (20, 100, 200, 300 e 400 mg L^{-1}). Novamente as suspensões passaram por um período de 72h de equilíbrio, com ciclos de agitação e repouso e manutenção do pH.

Após as 72h de equilíbrio, as amostras foram centrifugadas (3.000 rpm) e os extratos guardados para posterior análise. O material remanescente nos tubos foi lavado com álcool (96°) para eliminação do excesso de nitrato e foi adicionado novamente $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol L^{-1} , e as suspensões foram submetidas a um novo período de 72h de equilíbrio e dessorção do cádmio sorvido. Por fim, as suspensões foram centrifugadas

(3.000 rpm) e os extratos (tanto da sorção quanto dessorção) foram analisados em espectrofotômetro de absorção atômica.

As equações para ajuste das curvas de sorção e dessorção, assim como os tratamentos estatísticos seguiram as instruções descritas no Capítulo I.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, é possível observar que, nos solos estudados, a quantidade de chumbo sorvida aumentou em função da quantidade adicionada, sem que se atingisse o ponto de máxima adsorção, ou mesmo um platô. Para Ugochukwu et al. (2013), isso pode ser explicado pelo aumento da pressão do chumbo sobre os sítios ativos do solo, favorecendo a sorção mesmo em concentrações iniciais mais altas. A diferença entre as curvas de sorção e dessorção indica histerese.

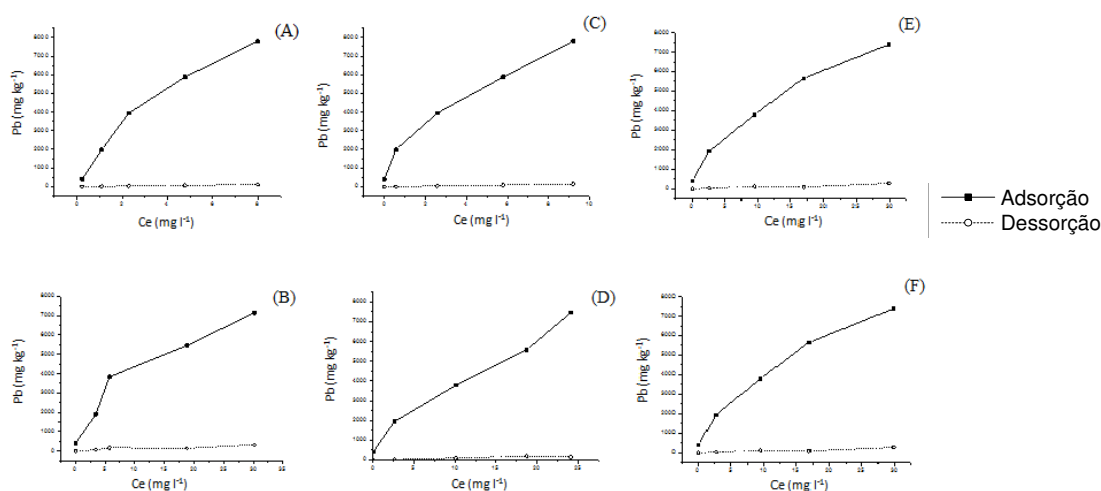


Figura 2. Curvas de sorção e dessorção de chumbo. (A) P1 A; (B) P1 Bt; (C) P2 Ap; (D) P2 Bt; (E) P3 A; (F) P3 Bt₂.

As curvas foram ajustadas pelos modelos de Freundlich e Langmuir (Tabela 7), e ambos apresentaram bons ajustes (R^2 da curva), exceto a amostra P1 Hor. A para o ajuste de Langmuir. No caso das curvas de dessorção, o ajuste de Freundlich foi o que apresentou os melhores resultados ($R^2 > 0,6$). Isotermas podem ser subdivididas em regiões, e cada uma indica diferentes tipos de sítios de adsorção, sendo a primeira a que se relaciona com a maior afinidade e um mais alto nível energético da superfície (Morera et al., 2001; Linhares et al., 2009). Como no experimento desenvolvido neste trabalho não foi atingido o máximo de adsorção do chumbo pelo solo, a isoterma de Freundlich é a que mais se adéqua a esta situação, por representar melhor esse primeiro nível energético (Adhikari e Singh, 2003), e suas constantes (n e K_f), também consideradas bons parâmetros descritivos (Linhares et al., 2009), é que serão utilizadas na interpretação dos resultados obtidos.

Tabela 7. Parâmetros obtidos através das equações linearizadas de Freundlich e Langmuir.

Amostra	Freundlich			Langmuir		
	n	Kf (L kg ⁻¹)	R ² da curva	Ads _{Max} (mg kg ⁻¹)	Kl (L kg ⁻¹)	R ² da curva
Sorção						
P1 A	0,5688	2.108,14	0,8231	18,552	134,756	0,4335
P1 Bt	0,5086	1.164,66	0,7362	10.000	0,143	0,8473
P2 Ap	0,8682	1.187,95	0,6363	10.000	0,5	0,9113
P2 Bt	0,8253	559,11	0,9274	10.000	0,143	0,8317
P3 A	0,5362	1.131,88	0,9202	10.000	0,125	0,8907
P3 Bt2	0,6855	199,76	0,9766	10.000	0,012	0,8699
Dessorção						
P1 A	0,8616	14,31	0,8876	1250	0,011	0,0028
P1 Bt	0,9515	12,04	0,6475	294	0,129	0,5595
P2 Ap	1,6964	3,68	0,8210	500	0,034	0,0280
P2 Bt	1,2119	5,99	0,3440	200	0,149	0,5629
P3 A	0,9913	8,85	0,8784	278	0,08	0,3908
P3 Bt ₂	0,8222	9,77	0,9631	1.000	0,007	0,4652

A constante de Freundlich (Kf) descreve a sorção do elemento pelo solo e permite quantificar a capacidade de retenção do solo (Alcântara e Camargo, 2001). No caso, os altos valores de Kf apresentados indicam grande afinidade do chumbo pelos solos estudados, especialmente nas baixas concentrações aqui utilizadas, pois a afinidade é máxima (Ugochukwu et al., 2013). A constante n é o parâmetro da isoterma de Freundlich (Alcântara e Camargo, 2001) e se relaciona à heterogeneidade da matriz do solo (Sastre et al, 2006). Os altos valores apresentados pelo P2 indicam que a superfície sortiva é bastante homogênea.

Como observado nas Tabelas 1 e 2 apresentadas no Cap. I, os solos deste trabalho apresentam carga variável e podem ser caracterizados como altamente intemperizados, com um predomínio de caulinita e óxidos de Fe e Al. Businelli et al. (2003) estudaram a sorção e dessorção de chumbo em caulinita, illita e montmorilonita e afirmaram que a capacidade de adsorção dos argilominerais é maior do que o dos óxidos. Esses mesmos autores acreditam que a caulinita e goethita tem um comportamento semelhante, pois, na argila, a sorção de espécies aquosas e o desenvolvimento da carga de superfície é controlada principalmente por reações anfóteras do oxigênio situado nas superfícies aluminol e siloxana que são conceitualmente semelhantes às reações de superfície dos óxidos.

Enquanto nos minerais 2:1 esmectíticos (como os presentes no P1, Costa, 2012), a adsorção ocorrerá tanto nos sítios planares quanto nos de borda (Malandrino et al., 2006). Nos sítios planares há uma tendência de ocorrer ligações eletrostáticas não específicas, afinal são os sítios de carga permanente formados por substituição isomórfica; já nas bordas, o metal se ligará especificamente aos grupos silanol e aluminol, formando complexos MOH⁺ (Zhang e Hou, 2008; Fontes e Alleoni, 2006). Essa diferença em relação a densidade e tipo de sítios de troca pode justificar a maior capacidade de sorção (valor de Kf) apresentada pelo perfil 1, muito embora os maiores valores de n tenham sido obtidos no perfil 2.

O coeficiente de distribuição (K_d) é obtido a partir da relação entre a quantidade sorvida e a adicionada, refletindo a afinidade entre a superfície e o chumbo (Yang et al., 2004). Logo, o maior o valor do K_d em concentrações menores, indica uma alta seletividade desses sítios. Por outro lado, a diminuição dos valores do coeficiente em função do aumento das doses aplicadas se relaciona a uma contínua saturação dos sítios de troca dos colóides (Mendonça et al., 2013) e indica que o chumbo tem uma maior afinidade pelo solo em concentrações mais baixas (Ugochukwu et al., 2013). Os dados de K_d em função da concentração utilizada estão apresentados na Tabela 8.

Esse coeficiente representa o conjunto de processos que ocorrem durante a passagem do íon em solução para a fase sólida, sendo indicativo da mobilidade do metal (Shaheen, 2009). Uma vez que o valor de K_d depende das propriedades do metal assim como das características do solo, os valores encontrados na literatura podem variar bastante (Carlon et al., 2004). Em baixas concentrações, não foram obtidos valores de K_d (P1 Bt, P2 Ap e P2 Bt), porque praticamente todo o chumbo adicionado foi adsorvido pelo solo, logo não foram detectadas concentrações do metal na solução de equilíbrio. Resultados semelhantes foram encontrados em Yang et al. (2004).

Tabela 8. Valores de K_d obtidos em cada dose aplicada aos solos em função das concentrações aplicadas.

Amostra	Concentrações (mg L^{-1})				
	20	100	200	300	400
P1 A	12.266aA*	1.827abB	1.730aB	1.234aB	976aB
P1 Bt	0bA	751abA	1.336aA	292aA	237aA
P2 Ap	0bB	3.531aA	1.533aA	1.021aAB	850aAB
P2 Bt	0bA	748abA	375aA	321aA	310aA
P3 A	4.709aA	716abB	401aB	338aB	248aB
P3 B ₂	137bA	88bA	69aA	42aA	44aA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade.

Existem evidências que a sorção de chumbo pode ser dividida em duas etapas. A primeira, em concentrações de equilíbrio mais baixas, o metal é sorvido especificamente nos sítios de superfície com alta energia e com baixa constante de dissociação. Em concentrações mais altas, o metal está sorvido de forma mais branda por sítios de menor energia e constante de dissociação mais alta, ou ligado através de complexos de esfera externa a sítios trocáveis (Adhikari e Singh, 2003; Moreno et al., 2006). O chumbo também pode se difundir para dentro das falhas e microporos dos cristais, e ser menos prontamente desorvido, mas a formação de complexos de esfera interna ainda é o mecanismo predominante na adsorção de Pb (Yang et al., 2004), principalmente em virtude do seu pequeno raio hidratado, alta eletronegatividade e baixo pK_H (Appel e Ma, 2002; Appel et al., 2008), o que favorece sua capacidade de formar complexos hidróxidos, e conseqüentemente se ligar especificamente (Brummer et al., 1986).

Na Tabela 9 estão apresentados os coeficientes de correlação (r) entre os atributos do solo e os parâmetros n , K_f e K_d . No estudo da sorção-desorção de um elemento, a correlação é uma ferramenta muito útil, pois a retenção é resultante de vários processos que interagem entre si (Alcântara e Camargo, 2001).

Nos ensaios de sorção e dessorção, o Kf se correlacionou inversamente com o valor de PCZ dos solos. O ponto de carga zero dos solos é um importante indicador das cargas de superfície (Fontes et al., 2001), especialmente em coloides e suspensões anfóteras (Lyklema, 1984). Como as suspensões contendo as amostras e o metal foram mantidas em valores de pH superiores aos valores de PCZ dos solos, as superfícies estavam carregadas negativamente, favorecendo a sorção. Portanto, a elevação do PCZ para valores mais próximos ao valor do pH, inevitavelmente reduziria a carga negativa do solo, diminuindo a sorção de chumbo.

Tabela 9. Coeficientes de correlação simples entre os atributos dos solos e o n, Kf e Kd obtidos a partir da linearização da equação de Freundlich.

	Argila	pH	CTC _e	T	CTC _d	RC	MOS	PCZ	Fe ₂ O _{3t}	Ki	Fe ₂ O _{3DCB}	Al ₂ O _{3DCB}
Sorção												
n	*0,81	0,30	-0,42	-0,12	-0,29	-0,48	-0,21	0,72	*0,85	-0,44	*0,90	*0,87
Kf	-0,37	-0,59	0,70	0,58	0,65	*0,84	0,44	*-0,87	-0,19	*0,90	-0,19	-0,38
Kd	-0,36	*0,82	*0,84	*0,84	*0,81	0,81	0,46	*-0,89	0,15	*0,88	0,13	-0,16
Dessorção												
n	0,66	0,39	-0,08	0,22	-0,01	-0,29	0,14	0,48	*0,85	-0,14	*0,90	0,64
Kf	-0,65	-0,72	-0,53	0,21	0,47	0,73	-0,10	*-0,82	-0,78	0,62	*-0,84	-0,74

**significativo ao nível de 1% de probabilidade; *significativo ao nível de 5% de probabilidade.

O n se correlacionou com os teores de argila. O efeito da argila na sorção de metais está ligado ao aumento na capacidade de troca de cátions, e consequente aumento no número de sítios, em virtude da elevada área de superfície específica (Xiong et al., 2005; Malandrino et al., 2006). Na tabela 9 também está presente correlação positiva entre o n e os teores de óxidos de Fe (obtidos por digestão sulfúrica e por DCB) e de Al (extraídos por DCB). Os maiores valores de n foram obtidos no perfil 2, justamente o mais argiloso e com maiores teores de óxidos. O Fe determinado pela dissolução dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe₂O_{3DCB}) inclui os óxidos cristalinos, não cristalinos e de baixa cristalinidade, enquanto o Al extraído por DCB (Al₂O_{3DCB}) se relaciona ao Al que substituiu o Fe na estrutura cristalina e também a óxidos de alumínio de baixa cristalinidade (Inda Júnior e Kämpf, 2003). Portanto, os teores de Fe e Al representam uma diversidade de estruturas com diferentes níveis de cristalinidades, com elevada área de superfície específica, o que favorece a formação de complexos de superfície e a sorção do chumbo.

O parâmetro Kd se correlacionou positivamente ao pH. A importância do pH para a sorção de íons metálicos é muito conhecida e tem forte influência no processo de adsorção (Zhang e Hou, 2008). Pierangeli et al. (2001) apontam que o aumento na adsorção de chumbo com o aumento do pH pode ser explicado pela diminuição da concentração de H⁺ (que diminui a competição pelos sítios de troca) e pelo aumento das cargas negativas graças à desprotonação de grupos OH. Para Alcântara e Camargo (2001), com o aumento do pH, a carga protônica líquida das partículas do solo decrescem para valores mais negativos, aumentando a atração entre o solo e o metal.

O Kd também apresentou correlação significativa com os atributos relacionados a carga do solo (pH, CTC_e, T, e CTC_d), reforçando o papel do balanço de cargas na superfície do coloide na sorção de cátions, assim como reportando em Covelo et al. (2007) e Ugochukwu et al. (2013). E, assim como o Kf, o Kd se correlacionou com o

valor de PCZ, refletindo que a redução dos valores do PCZ implica em aumento da afinidade entre o chumbo e a matriz do solo em virtude do aumento das cargas negativas superficiais.

Kf e Kd apresentaram uma correlação muito alta e significativa com os valores de Ki, um índice que fornece uma estimativa do grau de intemperismo de solos tropicais (Oliveira et al., 2010), sugerindo o papel da constituição mineralógica do solo na afinidade com o metal. Vários autores já evidenciaram a correlação entre a sorção de chumbo e óxidos de ferro e alumínio e filossilicatos (Linhares et al., 2009; Covelo et al., 2008; Ugochukwu et al., 2013) atribuindo aos altos teores de óxidos de ferro e alumínio a alta afinidade do chumbo pelo solo (Yang et al., 2004). Inclusive, alguns apontam que a mineralogia (isto é, tipo de argila, presença de minerais de argila 2:1 de carga permanente) pode ser mais importante para a sorção de chumbo do que a quantidade de matéria orgânica e a área superficial dos solos (Appel e Ma, 2002).

Percebe-se uma afinidade muito maior do chumbo pelos horizontes superiores em relação aos subsuperficiais (Tabelas 5 e 6). Como os horizontes A também apresentaram os maiores valores de MOS, é possível traçar uma relação entre o teor de matéria orgânica e a sorção de chumbo, assim como Cerqueira et al. (2011a) e Coles e Yong (2006). Afinal o material orgânico presente no solo apresenta grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio (-COO⁻ e -OH) em superfície, e esses grupos podem formar complexos de superfície com o chumbo, aumentando sua adsorção específica (Jiang et al., 2012), especialmente em solos mais intemperizados e de carga variável, que tem baixa densidade de carga de superfície (Yang et al., 2004).

Apesar disso, não foi encontrada uma correlação significativa entre a matéria orgânica e a sorção, dessorção ou histerese do chumbo, assim como em Pierangeli et al. (2001). O que pode indicar que o chumbo, nos solos estudados, apresentou uma maior afinidade pelos grupos funcionais presentes nas superfícies da caulinita e óxidos de Fe e Al do que os constituintes das substâncias húmicas (Araújo et al., 2000). Ou que a grande variação nos teores de MOS dos solos não permitiu o estabelecimento estatístico de uma correlação.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores dos índices de histerese (IH) em função das concentrações aplicadas. Esse índice representa a irreversibilidade da sorção do metal, sendo que valores próximos a um indicam que o elemento está fortemente retido (Vega et al., 2009). A diminuição do IH à medida que se aumenta a concentração de equilíbrio, com exceção do horizonte A do primeiro perfil, é mais uma confirmação de que o chumbo vai formando ligações menos específicas em concentrações mais altas, quando os sítios de maior afinidade já estão ocupados. Entretanto, como não foi atingida a máxima sorção do chumbo pelos solos, mesmo nas doses mais altas, o metal ainda estabeleceu ligações muito fortes e sua dessorção foi muito baixa.

Tabela 10. Valores do Índice de Histerese (IH) obtidos pelos solos em função das concentrações aplicadas.

Amostra	Concentrações (mg L ⁻¹)				
	20	100	200	300	400
P1 A	0,99aA*	0,99aA	0,99aA	0,98aA	0,98aA
P1 Bt	1,00aA	0,97cB	0,95cC	0,97bcB	0,95bC
P2 Ap	1,00aA	0,99aA	0,99aAB	0,98abB	0,98aB
P2 Bt	1,00aA	0,98abB	0,97bCD	0,96cD	0,98aBC
P3 A	1,00aA	0,98bB	0,96bcC	0,98abB	0,96bC
P3 Bt2	0,95bA	0,90dBC	0,93dA	0,91dB	0,89cC

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade.

Pierangeli et al. (2001), estudando Latossolos do Brasil, também obtiveram significativa quantidade do chumbo retida pelos solos em pH igual a 4,5. Esse comportamento já era esperado tendo em vista que, além de ser sorvido na forma trocável, o chumbo é adsorvido predominantemente de forma específica (não-lábil) em complexos estáveis, e, dessa forma, é um elemento de difícil e/ou lenta dessorção (Yang et al., 2004; Cerqueira et al., 2011a; Fontes e Santos, 2010; Xiong et al., 2005).

Além disso, o chumbo pode ser considerado um ácido duro, enquanto os radicais OH⁻ e O²⁻ são bases duras, apresentando a mesma polarizabilidade, e por isso formam compostos muito estáveis e de alta energia, favorecendo a retenção (Appel et al., 2008; Bruemmer et al., 1986). Para Mendonça et al. (2013), a adsorção de chumbo através de ligações fortes, que desfavorecem a dessorção, é vantajosa do ponto de vista ambiental, pois ocorre menor lixiviação e contaminação do lençol freático.

Por último, é importante frisar que em cada tratamento, as diferenças apresentadas entre os solos com relação à quantidade adsorvida, dessorvida e a reversibilidade da sorção refletem a influência de seus atributos físicos, químicos e mineralógicos, uma vez que tanto o pH quanto a força iônica da solução foram mantidos constantes e iguais para todos os solos. Logo, tomando como referência a capacidade e reversibilidade da sorção, os solos seguem a seguinte ordem: ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico (P1) > NITOSSOLO HÁPLICO Distroférico latossólico (P2) > ARGISSOLO AMARELO Distroférico típico (P3).

4. CONCLUSÕES

Não foi obtido o máximo de adsorção de chumbo pelos solos estudados.

O ajuste das curvas seguindo a equação de Freundlich foi o que melhor se adequou aos resultados obtidos.

Os parâmetros n, Kf, e Kd foram úteis no estudo do comportamento dos solos em relação à capacidade sorvida, e se correlacionaram com atributos ligados ao balanço de cargas (pH, CTC e PCZ), assim como aos teores de óxidos de Fe e Al.

O índice de histerese (IH) serviu para comparação da capacidade de retenção dos solos, assim como a interação entre o metal e o solo nas diferentes concentrações

utilizadas. E os valores encontrados indicaram uma baixa reversibilidade da sorção do chumbo pelos solos.

O ARGISSOLO AMARELO Alítico abrúptico endoáquico (P1) foi o que apresentou a maior capacidade de sorção e maiores valores de IH.

5. REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, T, SINGH, M. V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. **Geoderma**. n. 114, p. 81-92, 2003.
- ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Isotherma de adsorção de Freundlich para o crômio(III) em Latossolos. **Scientia Agricola**. vol. 58, n. 3, p. 567-572, 2001.
- ALLEONI, L. R. F., et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Sci. Agron**. v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.
- ALMEIDA, B. G. Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e uso de condicionadores químicos no estudo da qualidade do solo, 105p, Tese Doutorado. ESALQ/USP. 2008.
- APPEL, C. et al. Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils. **Environmental Pollution**. n. 155, p. 132-140, 2008.
- APPEL, C., MA, L. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. **J. Environ. Qual**. n. 31, p. 581-589, 2002.
- ARAÚJO, W. S. et al. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**. n. 1, vol. 7, p. 167-180, 2000.
- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**. vol. 140, p. 114-131, 2008.
- Blake, G.R.; K.H. Hartge. 1986. Bulk density. p. 363–375. In A. Klute (ed.) Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI, USA.
- BROWN Jr. G. E., CALAS, G. Environmental mineralogy – Understanding element behavior in ecosystems. **Comptes Rendus Geoscience**. n. 343, p. 90-112, 2011.
- BROWN, G.; BRINDLEY, G.W. X-ray Diffraction Procedures for clay mineral Identification. In: BRINDLEY, G.W; BROWN, G. London: **Mineralogical Society**, 1980 chapter 5, p. 305-360.
- BRUEMMER, G. W.; GERTH, J.; HERMS, U. Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. Z. **Pflanzenernaehr. Bodenk**. n. 149, p. 382-398, 1986.
- BUSINELLI, M. et al. Mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at some clays and goethite-water interfaces. **Agronomie**. n. 23, p. 219-225, 2003.
- CARLON, C; DALLA VALLE, M.; MARCOMINO, A. Regression models to predict water-soil heavy metals partition coefficients in risk assessment studies. **Environmental Pollution**. n. 127, p. 109-115, 2004.

- CERQUEIRA, B. et al. Retention and mobility of copper and lead in soils as influenced by soil horizon properties. **Pedosphere**. vol. 21, n. 5, p.603-614, 2011b.
- CERQUEIRA, B. et al. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. **Geoderma**, v. 162, 2011.
- COLES, C. A., YONG, R. N. Humic acid preparation, properties and interactions with metals lead and cadmium. **Engineering Geology**. n. 85, p. 26-32, 2006.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 694p.
- COSTA, E. U da. Caracterização e gênese de Argissolo e Nitossolo na Bacia Cabo, Pernambuco. 2012, 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2012.
- COVELO, E. F., et al. A tree regression analysis of factors determining the sorption and retention of heavy metals by soil. **Geoderma**. n 147, p. 75-85, 2008.
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils I: selectivity sequences. **Journal os Hazardous Materials**. n. 147, p. 852-861, 2007.
- ECHEVERRÍA, J. C. et al. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, v. 101, 1998.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. Ed. Ver. Atual. Rio de Janeiro, 2011. 230p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2013. 353p
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Levantamento de reconhecimento de baixa e média intensidade dos solos do Estado de Pernambuco. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, Boletim de Pesquisa, 2000.
- FLINT, A. L.; FLINT, L.E. Particle density. In: DANE, J. H.; TOPP. G. C. (Ed.). Methods of soil analysis. Madison: Soil Science Society og America,. pt. 4, p. 229-240, 2002.
- FONTES, M. P. F., SANTOS, G. C. Lability and sorption of heavy metals as related to chemical, physical, and mineralogical characteristics of highly weathered soils. **J. Soils Sediments**. n. 10, p. 774-786, 2010.

- FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Sci. Agric.** vol. 63, n. 6, p. 589-608, 2006.
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**. vol. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.
- GEE, G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H. & TOPP, G.C., eds. *Methods of soil analysis. Physical methods.* Madison, Soil Science Society of America Journal, Madison, Part 4. p.255-293, 2002.
- GREENE-KELLY, R. Identification of the montmorillonoides. **J. Soil Sci.**, vol. 4, p. 233-237, 1953
- GROSSMAN, R. B.; REINSCH, T. G. Bulk density and linear extensibility. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (Ed.). *Methods of soil analysis.* Madison: Soil Science Society of America, pt. 4, p. 201-225, 2002.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Manual Técnico de Pedologia.* 2. ed. Rio de Janeiro, 2007. 316p.
- INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **R. Bras. Ci. Solo**. n. 27, p. 1139-1147, 2003.
- JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis: advance Course.** 29. ed. Madison, 1975. 895 p.
- JIANG, T-Y., et al. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with Rice-straw derived biochar. *Chemosphere*. n.89, p. 249-256, 2012
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clay and Clay Minerals**. Vol. 30, n. 6, p. 401-408, 1982.
- KOENING, M. L. et al. Impactos da construção do porto de suape sobre a comunidade fitoplanctônica no estuário do rio Ipojuca (Pernambuco-Brasil). **Acta bot. bras.** vol. 16, n. 4, p. 407-420, 2002
- LIMA FILHO M. F., et al. Geologia da Bacia Cabo – PE. **Geociências**. vol. 15, n. 1, p. 223-242, 1996.
- LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesq. Agropec. Bras.** v. 44, n. 3, p. 291-299, 2009.
- LYKLEMA, J. Points of zero charge in the presence of specific adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**. vol. 99, n. 1, p. 109-117, 1984.

- MALANDRINO, M. et al. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. **Journal of Colloid and Interface Science**. vol. 299, p. 537-546, 2006.
- McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Can. J. Soil Sci.**, n. 46: 13-22, 1966.
- MEHRA, J. P.; JACKSON, M. L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. *Clay Clay Miner.* v. 7, p. 317-327, 1960.
- MELLIS, E. V.; CRUZ, M. C. P; CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Sci, Agric.** vol. 61, n. 2, p. 190-195, 2004.
- MENDONÇA, T. et al. Lead adsorption in the clay fraction of two soil profiles from Fildes Peninsula, King George Island. **Antarctic Science**. n. 25, p. 389-396, 2013.
- MIRANDA-TREVINO, J. C.; COLES, C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Applied Clay Science**. n. 23, p. 133-139, 2003.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS, R.C. **X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals**. Oxford: Oxford University Press, 1989. 378 p.
- MORENO, A. M. et al. Factors influencing lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs. **Chemosphere**. n. 64, p. 758-763, 2006.
- MORERA, M. T. et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**. n. 113, p. 135-144, 2001.
- NASCIMENTO, M. A. L. et al. Relações Estratigráficas da Província Magmática do Cabo, Bacia de Pernambuco, Nordeste do Brasil. **Estudos Geológicos**, n.14, p. 3-19, 2004.
- NASCIMENTO, M. A. L.; SOUZA, Z. S.; LIMA FILHO, M. F. Current knowleg of Magmatic Activities in the Pernambuco Basin, Nostheastern Brazil. **Journal of South American Earth Science**, 2003.
- NOVAES FILHO, J. P. et al. Indicativos de descontinuidade litológica de regolitos derivados de granitos em uma microbacia sob floresta Amazônica, em Jurema-MT. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**. vol. 36, n. 2, 2012.
- OLIIVEIRA, L. F. C. et al. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. vol. 14, n. 7, p. 776-782, 2010.
- PIERANGELI, M. A. P. et al. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **R. Bras. Ci. Solo**. n. 25, p. 269-277, 2001.

- RAIJ, B. V. Determinação do ponto de carga zero em solo. **Bragantia**. vol. 32, n 18, p. 337-347, 1973.
- RAIJ, B. V.; PEECH, M. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.** v 36, n 4, p. 587-593, 1972.
- SANTOS, R.D. et al. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 5.ed. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 100p.
- SASTRE, J.; RAURET, G.; VIDAL, M. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**. n. 140, p. 322-339, 2006.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisen oxide des bodens durch extraction unit saurer ammoniumoxalat-losung. **Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd**, 105: 194-202, 1964.
- SHAHEEN, S. M. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. **Geoderma**. n. 153, p. 61-68, 2009.
- SILVA, F. de A. S. e.; AZEVEDO, C. A. V. de. Principal Components Analysis in the Software Assistat-Statistical Attendance. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7, Reno-NV-USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009.
- SINGH, B.; GILKES, R. J. Concentration of iron oxides from soil clay by 5M NaOH treatment: the complete removal of sodalite and kaolin. **Clay Minerals**. vol. 26, p. 463-472, 1991.
- SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção e Modelos. In: Tópicos Ci. Solo. n. 6, p. 71-201, 2009.
- STOOP, W. A. Ion adsorption mechanisms in oxidc soils; implications for point of zero charge determinations. **Geoderma**. n. 23, p. 303-314, 1980.
- UGOCHUKWU, N. et al. Impacts of inorganic ions and temperature on lead adsorption onto variable charge soils. **Catena**. n. 109, p. 103-109, 2013.
- VEGA, F. A.; COVELO, E. F.; ANDRADE, M. L. Hysteresis in the individual and competitive sorption of cadmium, copper, and lead by various soil horizons. **Journal of Colloid and Interface Science**. n. 331, p. 312-317, 2009.
- VERDADE, F. C. Observação sobre métodos de determinação da capacidade de troca de cations do solo. **Bragantia**. Vol. 15, p. 393-401, 1956.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solo. (Boletim Técnico, 7). Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p.
- WALKLEY, A. & BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Sci.**, vol. 37, p 29-38, 1934.

XIONG, X. et al. Competitive sorption of metals in water repellent soils: Implications for irrigation recycled water. **Australian Journal of Soil Research**. vol. 43, p. 351-356, 2005.

YANG, J. Y. et al. Adsorption-desorption characteristics of lead in variable charge soils. **Journal of Environmental Science and Health**. vol. A39, n. 8, p. 1949-1967, 2004.

ZHANG, S. Q.; HOU, W. G. Adsorption behavior of Pb(II) on montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. vol. 320, p. 92-97, 2008.

ANEXO 1

Descrição morfológica, análises físicas, químicas e mineralógicas dos solos

1.A - DESCRIÇÃO GERAL

Perfil - P1 (Costa, 2012).

Data - 21/12/2010

Classificação SiBCS - ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico, A moderado, textura média/argilosa, fase floresta subperenifólia, relevo plano e suave ondulado.

Localização - Mata do Engenho Guerra, Usina Bom Jesus. Município do Cabo de Santo Agostinho - PE. 8° 15' 32'' S e 35° 1' 26'' W Gr. Passando por frente da Companhia Müller de Bebidas Nordeste (caninha 51), entrar na primeira estrada a direita, seguir em frente uns 900 m, a mata a esquerda uns 300 m.

Situação, declividade e cobertura vegetal sobre o perfil - Trincheira em topo de elevação praticamente plana, sob vegetação florestal.

Altitude - 63,5 m.

Formação geológica - Formação Cabo.

Litologia - Conglomerado do Cabo.

Cronologia - Cretáceo.

Material originário - Saprolito da rocha do embasamento.

Pedregosidade - Não pedregoso.

Rochosidade - Não rochoso.

Relevo local - Plano a suave ondulado.

Relevo regional - Ondulado a forte ondulado, com colinas convexas.

Erosão - Não aparente.

Drenagem - Moderadamente drenado.

Vegetação primária - Floresta subperenifólia.

Uso atual - Reserva florestal.

Clima - As', da Classificação de Köppen.

Descrito e coletado por - Mateus Rosas Ribeiro, Valdomiro Severino de Souza Júnior, Mateus Rosas Ribeiro Filho, José Fernando Wanderley Fernandes Lima e Edivan Uchôa Cavalcanti da Costa.

1.B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A - 0–19 cm; bruno-acinzentado-escuro (10YR 4/2, úmida) e bruno-acinzentado (10YR 5/2, seca); franco-argilo-arenosa; moderada pequena e média granular; dura e muito dura, friável, plástica e pegajosa; transição gradual e ondulada.

AB1 - 19–37 cm; bruno (10YR 5/3, úmida); franco-argilo-arenosa; fraca pequena blocos subangulares; muito dura, friável, plástica e pegajosa; transição gradual e ondulada.

AB2 - 37–50 cm; bruno-amarelado (10YR 5/6, úmida); franco-argilo-arenosa; moderada pequena e média blocos subangulares e angulares; superfície de compressão fraca e comum; muito dura, muito firme, muito plástica e muito pegajosa; transição clara e ondulada.

Bt - 50-75 cm; bruno-amarelado-claro (10YR 6/4, úmida), mosqueado abundante, pequeno e médio, proeminente, vermelho (2,5YR 4/6, úmida); argila; moderada pequena prismática, composta de moderada pequena e média blocos angulares; superfície de compressão moderada e comum; extremamente dura, muito firme, muito plástica e muito pegajosa; transição abrupta e descontínua.

C/Cr - 75-120 cm; franco-argilo-arenosa; maciça; extremamente dura, muito firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição clara e ondulada.

Cr - 120-200 cm+; franco-arenosa; maciça; muito dura, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

RAÍZES - Muitas no horizonte A, AB e BA; comuns no Bt; poucas no C/Cr; raras no Cr.

OBSERVAÇÕES – 1. Perfil descrito todo úmido;
2. C/Cr e Cr = saprolito com mosqueado abundante.
3. Consistência seca feita com torrão seco ao ar.

1.C - ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E MINERALÓGICAS (Costa, 2012)

Horizonte		Composição Granulométrica					ADA	GF	Silte/Argila	Densidade		Porosidade
Símbolo	Prof.	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Solo				Partícula		
	(cm)	g kg ⁻¹					%	g cm ⁻³		%		
A	0-19	342	236	187	235	182	23	0,80	1,40	2,52	44	
AB1	19-37	335	254	205	206	76	63	0,99	1,49	2,56	42	
AB2	37-50	372	206	196	226	178	21	0,87	1,38	2,63	48	
Bt	50-75	208	166	195	431	33	92	0,45	1,56	2,67	42	
C/Cr	75-120	323	157	222	298	27	91	0,75	1,61	2,70	41	
Cr	120-200+	374	202	236	188	10	94	1,26	-----	2,63	---	

Horizonte		pH			Bases Trocáveis				Soma de Bases	Al ³⁺	H+Al	CTC	CTC direta	T	V	m	P	COT
Símbolo	Prof.	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺										
	(cm)	cmol _c kg ⁻¹								%	%	g kg ⁻¹						
A	0-19	3,7	3,0	-0,7	0,8	0,2	0,23	0,12	1,2	4,9	19,6	6,1	20,23	21,0	6	80	43,2	21,2
AB1	19-37	3,8	3,3	-0,5	0,5	0,3	0,1	0,07	1,0	4,8	11,7	5,8	-----	12,7	8	83	11,1	16,1
AB2	37-50	4,0	3,5	-0,5	0,6	0,1	0,1	0,07	0,8	5,2	10,4	6,0	-----	11,2	7	87	9,8	7,5
Bt	50-75	4,4	3,3	-1,1	0,6	2,1	0,1	0,16	2,8	16	22,1	18,8	25,32	25,1	11	85	9,5	4,7
C/Cr	75-120	4,4	3,5	-0,9	0,6	2,0	0,7	0,17	2,8	11,8	16,6	14,6	-----	19,4	15	81	8,9	2,5
Cr	120-200+	4,8	3,5	-1,3	0,16	1,7	0,11	0,3	2,7	10	13,1	12,7	-----	15,8	17	79	9	1,3

Horizonte		Óxidos da Digestão Sulfúrica						DCB		Oxalato		Razões			
Símbolo	Prof.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe _o /Fe _d	Fe _d /Fe _t	Al _o /Al _d	Al _d /Al _t
	(cm)	g/kg			Ki	Kr		g/kg							
A	0-19	100	56	24	3	2,4	2,3	7,31	4,52	2,2	1,15	0,30	0,30	0,25	0,08
Bt	50-75	291	195	78	2,5	2	2,5	24,02	5,95	2,0	2,92	0,08	0,31	0,49	0,03

1.D - MINERALOGIA

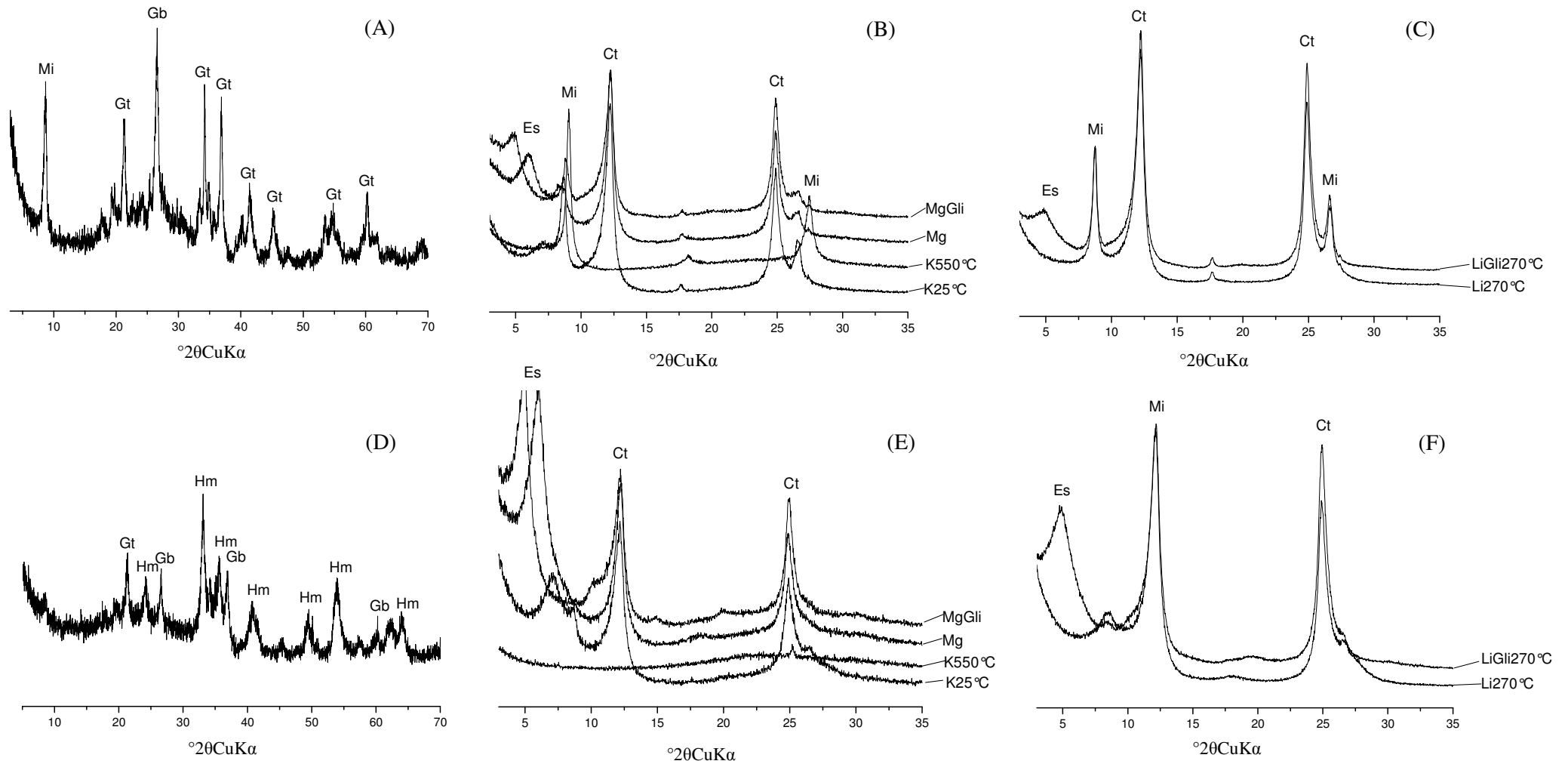


Figura 3. Difratoigramas de Raios-X da fração argila: (A) Concentrado de óxidos P1 A; (B) Lâmina orientada P1 A (Costa, 2012); (C) Lâmina orientada P1 A (Costa, 2012); (D) Concentrado de óxidos P1 Bt; (E) Lâmina orientada P1 Bt (Costa, 2012); (F) Lâmina orientada P1 Bt (Costas, 2012). Ct: caulinita; Es: esmectita; Gb: gibsite; Gt: goethita; Hm: hematita; Mi: mica.

2.A -DESCRIÇÃO GERAL

Perfil – P2 (Costa, 2012).

Data - 22/12/2010.

Classificação SiBCS – NITOSSOLO HÁPLICO Distroférico latossólico, A moderado, textura muito argilosa, fase floresta subperenifólia, relevo ondulado.

Localização - Estrada Cabo – Ipojuca, lado direito, Cabo de Santo Agostinho - PE. 8° 18' 46'' S e 35° 1' 22'' W Gr. Na PE – 60, sentido Recife – Cabo logo depois do Shopping Costa Dourada, entrar na primeira rua a direita, seguindo a estrada conservando a direita por aproximadamente 600 m.

Situação, declividade e cobertura vegetal sobre o perfil - Trincheira em terço superior de encosta, com declividade de 8%, sob pomar de mangueiras.

Altitude - 58,4 m.

Litologia – Basalto.

Formação geológica - Formação Ipojuca.

Cronologia - Cretáceo.

Material originário - Saprolito da rocha do embasamento.

Pedregosidade - Não pedregoso.

Rochosidade - Não rochoso.

Relevo local - Suave ondulado.

Relevo regional – Ondulado, com colinas convexas.

Erosão - Laminar ligeira.

Drenagem – Bem drenado.

Vegetação primária - Floresta subperenifólia.

Uso atual - Pomar de mangueiras abandonado.

Clima - As', da Classificação de Köppen.

Descrito e coletado por - Mateus Rosas Ribeiro, Valdomiro Severino de Souza Júnior, Mateus Rosas Ribeiro Filho, José Fernando Wanderley Fernandes Lima e Edivan Uchôa Cavalcanti da Costa.

2.B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Ap - 0–15 cm; bruno-avermelhado-escuro (5YR 3/4, úmida) e brunoavermelhado (5YR 4/4, seca); muito argilosa; moderada, muito pequena e média blocos subangulares; muito dura, firme, muito plástica e muito pegajosa; transição clara e plana.

Bt - 15–50 cm; bruno-avermelhado (5YR 4/4, úmida); muito argilosa; moderada, muito pequena e pequena blocos subangulares; cerosidade comum e fraca; muito dura, firme, muito plástica e muito pegajosa; transição difusa e plana.

Bw1 - 50–110 cm; bruno-avermelhado (5YR 4/4, úmida); muito argilosa; fraca, muito pequena a média blocos subangulares; cerosidade pouca e fraca; muito dura, firme, muito plástica e muito pegajosa; transição difusa e plana.

Bw2 - 110–200 cm+, bruno-avermelhado (5YR 4/4, úmida); muito argilosa; fraca, muito pequena a média e blocos subangulares; cerosidade pouca e fraca; muito dura, firme, muito plástica e muito pegajosa.

RAÍZES - Muitas em Ap, BA e Bt1; comuns no Bt2.

- OBSERVAÇÕES** – 1. Perfil apresentou atração magnética acentuada.
2. Presença de crotoquina no horizonte Ap.

2.C – ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E MINERALÓGICAS (Costa, 2012)

Horizonte		Composição Granulométrica					ADA	GF	Silte/Argila	Densidade		Porosidade
Símbolo	Prof.	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Solo				Partícula		
	(cm)	g kg ⁻¹					%	g cm ⁻³		%		
Ap	0-15	37	49	291	622	100	84	0,47	1,18	2,90	59	
Bt	15-50	24	37	242	697	0	100	0,35	1,08	2,90	63	
Bw1	50-120	23	38	270	669	26	96	0,40	1,07	2,92	64	
Bw2	120-200+	29	39	307	624	11	98	0,49	1,01	2,94	66	

Horizonte		pH			Bases Trocáveis				Soma de Bases	Al ³⁺	H+Al	CTC	CTC direta	T	V	m	P	COT
Símbolo	Prof.	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺										
	(cm)	cmol _c kg ⁻¹								%	%	g kg ⁻¹						
Ap	0-15	5,1	4,1	-1	1,37	1,21	0,1	0,13	2,6	0,3	9,3	2,9	18,40	11,9	21	10	10,8	20,2
Bt	15-50	4,7	4	-0,7	0,71	0,2	0,01	0,07	0,9	0,8	6,9	1,7	16,44	7,9	11	45	10,6	10,9
Bw1	50-120	4,7	4,3	-0,4	0,83	0,34	0,01	0,06	1,2	0,4	4,7	1,6	-----	5,9	21	24	12,4	7,7
BW2	120-200+	4,7	4,1	-0,6	0,86	0,2	0,01	0,08	1,1	0,6	5,6	1,7	-----	6,7	17	36	13,4	4,2

Horizonte		Óxidos da Digestão Sulfúrica						DCB		Oxalato		Razões			
Símbolo	Prof.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe _o /Fe _d	Fe _d /Fe _t	Al _o /Al _d	Al _d /Al _t
	(cm)	g/kg			Ki	Kr	g/kg								
Ap	0-15	190	167,4	235,5	1,9	1	0,71	163,63	28,63	4,57	1,88	0,028	0,695	0,066	0,171
Bt	15-50	210,5	220,97	234,3	1,6	1,0	0,94	144,03	46,9	1,47	0,55	0,01	0,61	0,01	0,212

2.D- MINERALOGIA

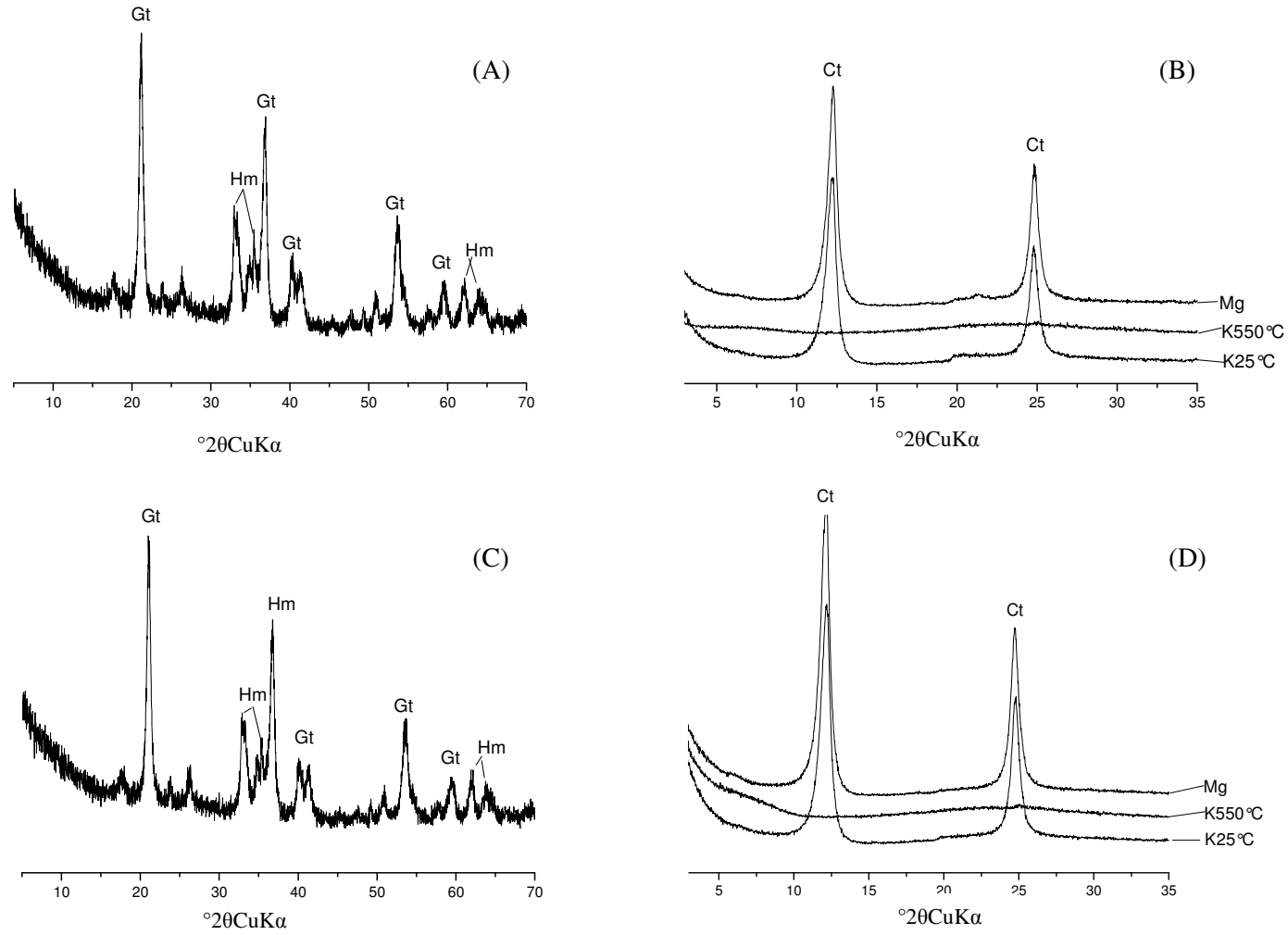


Figura 2. Difratomogramas de Raios-X da fração argila: (A) Concentrado de óxidos P2 Ap; (B) Lâmina orientada P2 Ap (Costa, 2012); (C) Concentrado de óxidos P2 Bt; (D) Lâmina orientada P2 Bt. Ct: caulinita; Gt: goethita; Hm: hematita.

3.A - DESCRIÇÃO GERAL

Perfil – P3.

Data – 05/02/2013

Classificação SiBCS – ARGISSOLO AMARELO Distrófico típico, A moderado, textura média/argilosa, fase floresta subperenifólia, relevo suave ondulado a ondulado.

Localização – 08°18'38,8''S – 34°57'57,3''W. Margem esquerda da rodovia PE-28 (sentido Gaibu), a 5,9 km do trevo com a PE-060, a 1,9 km do trevo da Enseada dos Corais, lado direito, sentido PE-060.

Situação, declividade e cobertura vegetal sobre o perfil – Trincheira em terço superior de elevação suave ondulado, sob vegetação florestal.

Altitude – 31m.

Formação geológica – Formação Barreiras.

Litologia – Sedimentos argilo-arenosos.

Cronologia – Cenozóico- terciário.

Material originário – Sedimentos da Formação Barreiras.

Pedregosidade – Não pedregoso.

Rochosidade – Não rochoso.

Relevo local – Suave ondulado a ondulado.

Relevo regional – Ondulado a suave ondulado.

Erosão – Laminar ligeira.

Drenagem – Boa.

Vegetação primária – Floresta subperenifólia.

Uso atual – Mata secundária.

Clima – Tropical úmido (As', da Classificação de Köppen).

Descrito e coletado por – Mateus Rosas Ribeiro Filho, Valdomiro Severino de Souza Júnior, José Fernando Wanderley Fernandes Lima.

3.B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Od – +4-0cm; transição clara e plana; muito poroso.

A – 0-13 cm; (10YR 3/2, úmido) e (10YR 4/2, seco); franco-arenosa; fraca pequena granular; solta, macia, ligeiramente dura, solta, muito friável, não plástica, não pegajosa; transição clara e plana.

AB – 13-36 cm; (10YR 3/2, úmido); franco-arenosa; maciça pouco coesa pequena blocos subangulares; macia, ligeiramente dura, muito friável, não plástica, não pegajosa; transição gradual e plana.

BA – 36-73 cm; (10YR 4/3, úmido); franco argilo arenosa; maciça pouco coesa pequena a média blocos subangulares; macia, ligeiramente dura, não plástica, ligeiramente pegajosa; transição clara ondulado.

Bt₁ – 73-101 cm; (10YR 5/4, úmido); argilo arenosa; maciça coesa; muito dura, friável, ligeiramente plástico, ligeiramente pegajoso; transição gradual ondulado.

Bt₂ – 101-150 cm+; (10YR 6/6, úmido); argilosa; maciça coesa; muito dura, friável, ligeiramente plástica, ligeiramente pegajosa.

RAÍZES – Muitas nos horizontes Od, A e AB; comuns no BA; poucas no Bt₁; raras no Bt₂.

OBSERVAÇÕES – 1. Presença de concreções vermelhas de óxidos de ferro, relacionadas à alteração de fragmentos de rochas distintas de sedimentos da Formação Barreiras. Bt₂ com cor 2,5YR 3/4 e 3/6.

2. Presença de galeria formada por atividade biológica no Bt₂.

3.C – ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

Horizonte		Composição Granulométrica					ADA	GF	Silte/Argila	Densidade		Porosidade
Símbolo	Prof.	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Solo				Partícula		
	(cm)	g kg ⁻¹					%	g cm ⁻³		%		
A	0-13	659	233	9	99	99	0	0,091	1,27	2,56	50	
AB	13-36	597	245	20	139	139	0	0,145	1,65	2,68	38	
BA	36-73	553	233	34	180	180	0	0,190	1,62	2,70	40	
Bt ₁	73-101	431	254	33	282	282	0	0,118	1,60	2,63	39	
Bt ₂	101-150+	345	289	12	355	355	0	0,034	1,61	2,75	41	

Horizonte		pH			Bases Trocáveis				Soma de Bases	Al ³⁺	H+Al	CTC	CTC direta	T	V	m	P	COT
Símbolo	Prof.	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺										
	(cm)	cmol _c kg ⁻¹								%	%	g kg ⁻¹						
A	0-13	5,42	4,69	-0,73	0,002	0,000	0,105	0,098	0,11	0,506	5,34	0,61	9,40	5,4	2	82	2,82	57,17
AB	13-36	4,66	4,04	-0,62	0,001	0,000	0,045	0,059	0,10	0,631	4,08	0,74	-----	4,2	3	86	0,86	10,85
BA	36-73	4,78	4,16	-0,62	0,000	0,000	0,017	0,040	0,06	0,786	4,18	0,84	-----	4,2	1	93	0,32	6,96
Bt ₁	73-101	4,89	4,10	-0,79	0,000	0,000	0,020	0,046	0,07	0,868	3,26	0,94	-----	3,3	2	93	0,00	5,15
Bt ₂	101-150+	4,95	4,11	-0,84	0,000	0,000	0,011	0,049	0,01	0,884	2,64	0,90	5,87	2,7	0,4	98	0,00	3,66

Horizonte		Óxidos da Digestão Sulfúrica						DCB		Oxalato		Razões			
Símbolo	Prof.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe _o /Fe _d	Fe _d /Fe _t	Al _o /Al _d	Al _d /Al _t
	(cm)	g/kg			Ki	Kr	g/kg								
A	0-13	39,5	41,28	6,4	1,6	1,5	6,45	1,27	2,38	1,01	1,23	7,99	0,20	0,52	0,058
Bt ₂	101-150+	77	106,84	16,57	1,2	1,1	6,45	7,60	9,34	1,48	1,46	1,95	0,46	0,16	0,087

3.D – MINERALOGIA

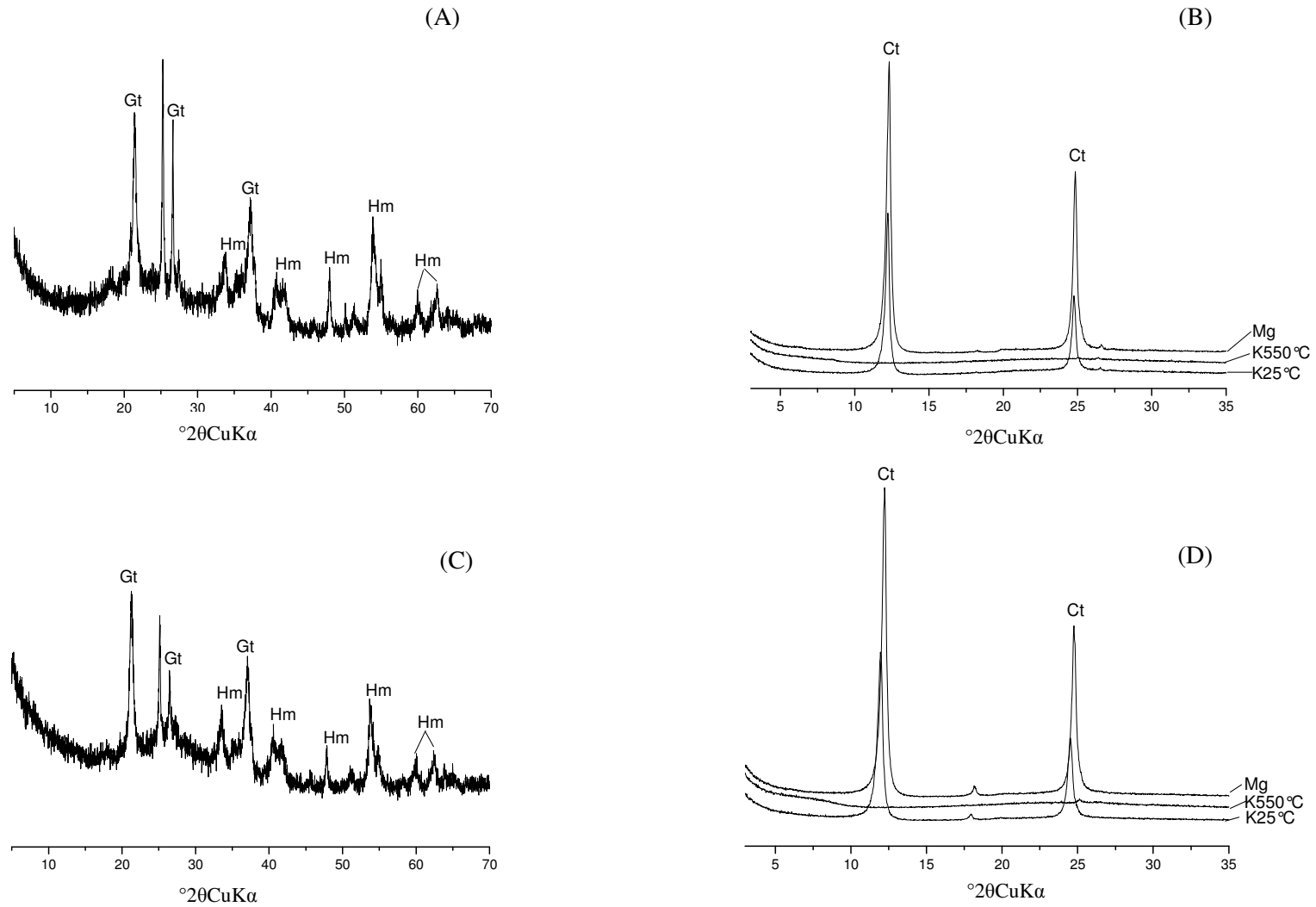


Figura 3. Difractogramas de Raios-X da fração argila: (A) Concentrado de óxidos P3 A; (B) Lâmina orientada P3 A; (C) Concentrado de óxidos P3 Bt₂; (D) Lâmina orientada P3 Bt₂. Ct: caulinita; Gt: goetita; Hm: hematita.