# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

### MARINA COLZATO

Extração sequencial e cinética de sorção de cádmio em solos tropicais

Piracicaba 2016

### MARINA COLZATO

Extração sequencial e cinética de sorção de cádmio em solos tropicais Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

> Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

> Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Marcos Yassuo Kamogawa

Coorientador: Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni

Piracicaba 2016 AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

> Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Colzato, Marina

Extração sequencial e cinética de sorção de cádmio em solos tropicais / Marina Colzato; orientador Marcos Yassuo Kamogawa; coorientador Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni. - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2016. 108 p.: il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Extração em fluxo 2. Poluição do solo 3. Química do solo 4. Quimiometria 5. Radiação síncrotron 6. Solo tropical 7. Termodinâmica I. Título

CDU 631.416:546.48

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e ao Murilo por estarem ao meu lado durante esse período de amadurecimento profissional, pessoal e de intensa dedicação. Por compreenderem as faltas e pelo incentivo de sempre, obrigada!

Ao Prof. Marcos Yassuo Kamogawa pela orientação, motivação e por ser exemplo de humanidade e de excelente mestre. Ao grupo de Química Analítica Aplicada pela amizade e por compartilhar conhecimentos e ajuda de forma tão espontânea. Cleiton Mattos, Débora Grandino, Fernanda Krupek, Janaína Truffi, Jeane Machado, Lenita Oliveira e Marcos Machado, obrigada!

Ao Departamento de Ciência do Solo, especialmente aos professores Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni pela coorientação e Pablo Vidal Torrado pelo apoio e incentivo. A todos os colegas do departamento, especialmente Luíz Antonio Silva Junior e Juliana Martinez Bezerra pelo apoio e amizade.

Ao Dr. Dean Hesterberg pelo intenso treinamento em processamento de dados de absorção de raios-X, à North Carolina State University e à cidade de Raleigh, pela acolhida, amigos e todo suporte acadêmico.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e aos cientistas de linha Dr. Flávio Vicentin e Dr. Dalton Abdala por toda assitência, aos colegas Débora Grandino, Sheila Santos, Wilfrand Herrera e aos porfessores Hudson Carvalho e Marcos Kamogawa pela coleta e processamento inicial de dados de absorção de raios-X.

Ao Prof. Hudson Carvalho pelas orientações para proposta para uso do LNLS, informações sobre preparo de amostra e processamento de dados. Ao Prof. Antonio Azevedo pelas análises de difração de raios-X e interpretação, por auxiliar na escolha e fornecimento de padrões para XANES. Ao Prof. Marcelo Alves pelas informações sobre preparo de amostras e fornecimento de padrões para XANES.

Ao Felipe Andrino, Gabriel Pugliese, Lucas Sartor e Marcos Kamogawa pelas coletas de solo e avaliações de pedologia. À Prof. Sonia Piedade e ao colega Marcos Machado pelo auxílio com os modelos matemáticos de predição, Ao Pablo de Azevedo Rocha do Laboratório de Geoquímica da Universidade Federal de Viçosa pelas análises de área superficial específica.

Sinto que este trabalho não teria sido realizado sem as muitas mãos que apoiaram e contribuíram direta ou indiretamente. A todos que participaram, obrigada!

*Knowledge is not to be sought for the pleasures of the mind, or for contention, or for superiority to others, or for profit, or fame, or power, or any of these inferior things, but for the benefit and use of life.* 

> *Sir Francis Bacon Filósofo e alquimista inglês (1561-1626)*

#### **RESUMO**

COLZATO, M. Extração sequencial e cinética de sorção de cádmio em solos tropicais. 2016. 108 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

A interação de elementos tóxicos ou potencialmente tóxicos com solos e a caracterização quanto à mobilidade e potencial de liberação ao ambiente são importantes para avaliação de risco ambiental. No caso de solos altamente intemperizados, como os Latossolos, a interação pode ser diferenciada devido à elevada acidez, baixa densidade de cargas negativas, maiores quantidades de minerais de argila 1:1 e de (hidr)óxidos de Fe, Al e Mn, em que predominam cargas negativas variáveis com o pH. O objetivo nesta tese foi caracterizar a capacidade de sorção, a distribuição entre as frações do solo, a especiação temporal, a predição da capacidade de sorção e a dessorção com método dinâmico de extração de cádmio em seis solos tropicais, incluindo três Latossolos. Amostras dos seis solos foram utilizadas para avaliação da interação com cádmio, utilizando extração sequencial e especiação por espectroscopia de absorção de raios-X próximo à estrutura da borda (XANES) para avaliação da cinética de sorção. Dados de 29 solos foram utilizados para desenvolvimento de modelo de regressão linear para predição das capacidades de sorção de cádmio. A caracterização da dessorção de Cd por extração convencional e dinâmica foi feita em solos de textura médio-arenosa, argilosa e em um solo de referência certificado. Os resultados de sorção foram ajustados ao modelo de Langmuir. As capacidades de sorção e as energias livres padrão de Gibbs variaram de 37 à 1296 mg kg<sup>-1</sup> e de -16,6 até -27,0 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. A sorção foi fraca e reversível, e mais de 90% do Cd estava sorvido como espécies disponíveis. A especiação temporal indicou evidências fracas e variáveis para as alterações químicas do Cd no solo, sugerindo que o elemento liberado nessas amostras se ligou à matéria orgânica do solo e aos óxidos minerais ou permaneceu dissolvido, com pequenas alterações na especiação nos meses seguintes. O modelo linear representou 98% dos resultados empíricos apenas em função de uma variável, que foi o ensaio de sorção simplificado com apenas uma concentração de cádmio. Apesar de a capacidade de sorção prevista com o modelo ter apresentado variação de cerca de 20% em relação ao empírico, o modelo de predição apresenta potencialidade de aplicação para avaliações iniciais e rápidas. A dessorção avaliada em batelada e em fluxo indicou dessorção próxima de 100% nas frações que representam disponibilidade no ambiente, enquanto o sistema desenvolvido para extração dinâmica foi adequado na mistura das soluções com a amostra de solo e propiciou rápida troca de extratores. De modo geral os atributos do solo, bem como a classe, influenciaram, mas não definiram a interação do cádmio com o solo. Por sua vez, o cádmio incorporado ao solo apresenta grande risco ambiental e de interação com a biota.

**Palavras-chave:** Sorção de cádmio. Solos intemperizados. Cinética de sorção. Capacidade de sorção. Modelo de predição.

#### ABSTRACT

COLZATO, M. Cadmium sequential extraction and sorption kinetics in tropical soils. 2016. 108 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

The interaction of potentially toxic elements in soils and characterization as mobility and potential of environmental release are important for environmental risk assessment. In the case of highly weathered soils, as Oxisols, interaction can be differentiated, due to the high acidity, low density of negative charges, and higher amounts of 1:1 clay minerals and Fe, Al and Mn (hidr)oxides, in which negative charges are variables with pH. The objectives in this thesis was to characterize the cadmium) sorption capacity, distribution between soil fractions, temporal speciation, prediction of sorption capacity and desorption with dynamic extraction method in six tropical soils, including three Oxisols. Samples of the six soils were used to assess the interaction with cadmium using sequential extraction and the speciation with X-ray absorption near edge structure spectroscopy (XANES) to evaluate the adsorption kinetics. Data of 29 soils were used to develop a linear regression model for prediction of cadmium sorption capacity. The Cd desorption characterization trough conventional and dynamics extractions was performed in a medium-sandy, a clayey and a certified reference soils. The sorption results were fitted to the Langmuir model. Sorption capacities and standard Gibbs free energy ranged from 37 to 1296 mg kg<sup>-1</sup> and from -16.6 to -27.0 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. Sorption was weak and reversible, and more 90% Cd was sorbed as available species. The temporal speciation indicated weak and variables evidence of chemical changes of Cd in the soil, suggesting that this element released in these soils bound to the soil organic matter and to mineral oxides or remained dissolved, with minor changes in speciation in the following months. The linear model accounted for 98% of empirical results only on the basis of a single variable, which was the sorption simplified experiment with only one cadmium) concentration. Although the sorption capacity predicted with the model ranged about 20% of the empirical, prediction model has potential of application for initial and rapid assessments. The desorption evaluated in batch and flow indicated desorption of about 100% in the fractions representing availability in the environment, meanwhile the system developed for dynamic extraction was adequate to mix the solutions with the soil sample and provided rapid exchange of extractants. Overall, the soil characteristics and the class had influence, but did not define the interaction of cadmium with the soil. On the other hand, the cadmium incorporated into the soil has a great environmental risk and to interact with the biota.

**Keywords:** Cadmium sorption. Weathered soils. Sorption kinetics. Sorption capacity. Prediction model.

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

 $\Delta G^0$  – energia livre padrão de Gibbs

 $Ads_{10} - Cd$  adsorvido em solução com concentração inicial de 10 mg L<sup>-1</sup> de Cd.

Al<sub>DCB</sub> – Al extraível em ditionito, citrato e bicarbonato de sódio

Aloxalato - Al extraível em solução ácida de oxalato de amônio

Al<sub>sulfúrico</sub> – Al extraível em ácido sulfúrico 9 mol L<sup>-1</sup>

ASE - área superficial específica

BCR – procedimento de fracionamento químico proposto pela *Standards and Testing Programme of the European Commission* 

Cd-caulinita - padrão de Cd sorvido em caulinita

Cd-gibbsita - padrão de Cd sorvido em gibbsita

Cd-goethita - padrão de Cd sorvido em goethita

Cd-hematita - padrão de Cd sorvido em hematita

Cd-leonardita - padrão de Cd sorvido em leonardita

Cd-montmorillonita - padrão de Cd sorvido em montmorillonita

Corg-carbono orgânico

CP - componente principal

CTA – capacidade de troca aniônica

CTC - capacidade de troca catiônica

DP-desvio padrão

DRX - difratometria de raios-X

E<sub>0</sub> – energia de referência da borda

EPT - Elementos potencialmente tóxicos

EXAFS – espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X (X-ray absorption finastructure spectroscopy)

F1 – solúvel ou fracamente trocável, extraível em CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

F2 – solúvel em ácido ou especificamente trocável, extraível com ácido acético 1 mol L<sup>-1</sup>

F3 - ligado à matéria orgânica, extraível com hipoclorito de sódio

F4 – ligado a óxidos, extraível com oxalato de amônio 0,2 mol  $L^{-1}$ , ácido oxálico 0,2 mol  $L^{-1}$  e ácido ascórbico 0,1 mol  $L^{-1}$ 

F5 – residual, extraível com 9 mL ácido nítrico, 3 mL ácido clorídrico e aquecimento em microondas. Fe<sub>DCB</sub> – Fe extraível em ditionito, citrato e bicarbonato de sódio

Feoxalato - Fe extraível em solução ácida de oxalato de amônio

Fe<sub>sulfúrico</sub> – Fe extraível em ácido sulfúrico 9 mol L<sup>-1</sup>

GM – Gleissolo Melânico

H+Al - acidez potencial

K<sub>i</sub> – índice de intemperismo

K<sub>L</sub> – constante de Langmuir

LCF – ajuste de combinação linear (linear combination fitting)

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LVA – Latossolo Vermelho Amarelo

LVef - Latossolo Vermelho eutroférrico

LVwf - Latossolo Vermelho acriférrico

m - saturação da CTC por alumínio (Al\*100/CTC)

MT - Chernossolo Argilúvico

n - número de repetições

p - nível de confiança

PCA – análise de componentes principais (principal component analysis)

PESN - ponto de efeito salino nulo

PVAd - Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico

 $q_m$  – capacidade de sorção

RQ - Neossolo Quartzarênico

S1 – solúvel ou trocável em ácido fraco, extraível com ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup>

S2 – ligado a óxidos, extraível com cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L<sup>-1</sup>

S3 - ligado à matéria orgânica, extraível com peróxido de hidrogênio

SB – soma de bases trocáveis (Ca+Mg+K)

Si<sub>NaOH</sub> – Si extraível em NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>

V – saturação da CTC por bases (SB\*100/CTC)

XANES – espectroscopia de absorção de raios-X próximo à estrutura da borda (X-ray absorption near edge spectroscopy)

XAS – espectroscopia de absorção de raios-X (X-ray absorption spectroscopy)

 $\Delta pH$  – diferença entre pH<sub>água</sub> e pH<sub>KCl</sub>

### SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. REVISÃO DA LITERATURA	17
1.1.1. Interação dos elementos potencialmente tóxicos no ambiente	17
1.1.2. Propriedades do cádmio e interação com o solo	19
1.1.3. Mobilidade de cádmio em solos de carga variável	21
Referências	24
2. SORÇÃO DE CÁDMIO SEGUIDA DE FRACIONAMENTO EM SOLOS TI	ROPICAIS
	27
Resumo	27
Abstract	27
2.1. Introdução	28
2.2. Material e Métodos	30
2.2.1. Amostras de solo	30
2.2.2. Isotermas de Langmuir	32
2.2.3. Extração Sequencial	33
2.2.4. Quantificação de cádmio	34
2.3. Resultados e Discussão	35
2.3.1. Caracterização das amostras de solo	35
2.3.2. Sorção de cádmio	36
2.3.3. Extração sequencial	41
2.4. Conclusões	43
Referências	43
3. ESPECIAÇÃO TEMPORAL DE CÁDMIO EM SOLOS TROPICAIS	47
Resumo	47
Abstract	47
3.1. Introducão	48
3.2. Material e Métodos	50
3.2.1. Caracterização das amostras de solo	50
3.2.2. Análise de XANES na borda L <sub>III</sub> do cádmio	50
3.2.3. Extração sequencial	51
3.3. Resultados e Discussão	53
3.3.1. Caracterização das amostras de solo	53
3.3.2. XANES na borda L <sub>III</sub> do cádmio	54

3.3.3. Fracionamento químico	58
3.3.4. Especiação em relação as propriedades do solo	59
3.3.5. Considerações sobre o conjunto de resultados	60
3.4. Conclusões	62
Referências	63
4. PREDIÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DE CÁDMIO EM SOLOS 7	<b>TROPICAIS</b>
	66
Resumo	66
Abstract	66
4.1. Introducão	67
4.2. Material e Métodos	67
4.3. Resultados e Discussão	70
4.3.1. Seleção das variáveis	72
4.3.2. Identificação de amostras anômalas	75
4.3.3. Validação do modelo	77
4.3.4. Amostras anômalas	79
4.4. Conclusões	
Referências	
5. DESSORÇÃO DE CÁDMIO EM SOLOS EM SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM BATELADA	DINÂMICA E 82
Resumo	
Abstract	
5.1. Introdução	
5.2. Material e Métodos	
5.2.1. Desenvolvimento do sistema de extração	
5.2.2. Eficiência da extração de teores disponíveis em fluxo	
5.3. Resultados e Discussão	
5.3.1. Sistema de extração	
5.3.2. Eficiência da extração de teores disponíveis em fluxo e em batelada	90
5.4. Conclusões	98
Referências	99
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
APÊNDICES	103

#### 1. INTRODUÇÃO

A contaminação do ecossistema é inerente ao desenvolvimento atual das sociedades. A ampliação da divulgação de informações sobre impactos antropogênicos no ambiente entre especialistas e em mídias populares, desperta a consciência ambiental, que tem potencial de alterar a relação da sociedade com a natureza. Como consequência, surgem pressões para o avanço nas pesquisas que respaldam a proteção do ambiente por meio de legislações locais e globais.

Na década de 60, com a indústria química em destaque no pós-guerra, uma grande questão ambiental foi levantada com a descoberta dos impactos negativos do DDT (pesticida diclorodifeniltricloroetano) nos seres vivos (CARSON, 2010; D'AMATO; TORRES; MALM, 2002). Como consequência, o uso desse pesticida foi, paulatinamente, proibido. Em 2015, a ONU (Organização das Nações Unidas) promoveu a COP-21 (Conferências das Nações Unidas sobre Mudança Climática), na qual foi firmado um acordo global que visava combater os efeitos das mudanças climáticas, bem como reduzir as emissões de gases de efeito estufa – Acordo de Paris (UNITED NATIONS, 2015). Pode-se afirmar, portanto, que tais eventos evidenciam, desde aquela época, o papel da fronteira do conhecimento científico para surgimento de novas medidas para proteção do ambiente.

Ao adotarem critérios restritivos, as políticas ambientais visam estabelecer o equilíbrio entre a exploração de recursos naturais e o risco. Os resursos naturais são explorados para atender a demanda por desenvolvimento, criação de novas tecnologias e por maior produção de alimentos, além de interesses econômicos. Por outro lado, o risco ambiental varia em função da exposição da população e da possível falta de base científica sobre efeitos nocivos de contaminantes, entre outros. Com isso, as políticas públicas colocam à prova a responsabilidade da ciência e os limites do progresso tecnológico. Fontes de energia não renováveis, produção agrícola, modificações genéticas de culturas e degradação de matas nativas são alguns exemplos de questões de máxima relevância ambiental nas quais o equilíbrio citado é muito volátil. Por isso, ainda são temas polêmicos e sem soluções definitivas.

A temática de contaminação de solos por elementos tóxicos ou potencialmente tóxicos (EPT) insere-se nesse cenário de risco e busca por diretrizes para proteção do ambiente. Historicamente, estes elementos têm sido utilizados para as mais diversas aplicações, por falta de informações prévias ou por falta de substituinte. No século 19, o mercúrio era usado no processamento de peles para confecção de feltro para chapéus, envenenando trabalhadores desta e de outras indústrias (SKOOG et al., 2005). Mais recentemente, o chumbo era usado como

aditivo em gasolina, o que foi gradativamente banido nos anos 1980, devido ao apelo ambiental da Agenda 21 e também pela substituição de sua função pela adição de etanol na gasolina (PAOLIELLO; DE CAPITANI, 2007).

Entre os EPT, o cádmio destaca-se devido ao crescente uso industrial e à elevada toxicidade que pode causar aos seres vivos (ADRIANO, 2001; DEVESA; VÉLEZ, 2016). A interação do cádmio com os solos é altamente dependente dos atributos químicos, físicos e mineralógicos. Dessa forma, a interação do cádmio com solos intemperizados, que apresentam características marcantes, é tema central deste trabalho.

As hipóteses adotadas são:

 a) A distribuição do Cd entre os componentes do solo depende da concentração de Cd(II) adicionada, e a interação solo-Cd é reversível;

b) A especiação do Cd após incubação com solo é alterada ao longo do tempo;

c) É possível estabelecer um modelo para predição da capacidade de sorção de Cd em solos a partir de dados de análises convencionais de classificação de solos;

d) A extração dinâmica de Cd em solos tem vantagens analíticas quando comparado aos métodos convencionais.

Para verificar as hipóteses, o objetivo principal neste trabalho foi avaliar a cinética de sorção e a mobilidade de Cd em solos tropicais, com as seguintes metas específicas:

- Caracterizar as propriedades de sorção de Cd em solos selecionados, tais como capacidade de sorção, distribuição do Cd dessorvido entre as frações do solo e parâmetros termodinâmicos relacionados à interação Cd-solo;

- Avaliar a especiação de Cd em solos com incubação de longa duração (até quatro meses), utilizando espectroscopia de absorção de raios-X e fracionamento químico;

- Propor um modelo para predição da capacidade de sorção de Cd em solos a partir de dados de análises convencionais de classificação de solos;

- Avaliar características de dessorção em extração convencional e dinâmica para fracionamento de Cd em solos.

#### **1.1. REVISÃO DA LITERATURA**

A segurança do solo é um conceito que destaca a importância da preservação desse como um dos desafios ambientais globais. O solo tem papel fundamental para segurança alimentar, da água e energética, estabilidade climática, manutenção da biodiversidade e do ecossistema (McBRATNEY; FIELD; KOCH, 2014). Assim, sua contaminação tem potencial de impactar negativamente todas essas atividades nas quais o solo participa e proporciona. A presença de EPT têm grande potencial – a depender da concentração – de colocar em risco a segurança do solo, o que é influenciado pelas interações dos EPT no ambiente, pelas propriedades do cádmio e pelo tipo de solo.

#### 1.1.1. Interação dos elementos potencialmente tóxicos no ambiente

Os EPT são aqueles nocivos à saúde humana e aos demais seres vivos quando acima de determinada concentração. Essa concentração limítrofe considera, ou deve considerar, a ecotoxicidade em geral, a fitotoxicidade, a transferência para os animais e o risco para a população humana – baseado em vias de exposição, tais como: ingestão direta do solo; contaminação de alimentos; e poluição das águas (KABATA-PENDIAS, 2004).

Os EPT estão presentes na natureza, mas sua remoção do subsolo durante a mineração, associada à manufatura de minérios e ao crescente uso industrial, aumentam a exposição. Quando no subsolo, os EPT encontram-se em uma situação em que há baixa acessibilidade e, após remoção, são transportados para um ambiente dinâmico, em que é exposto para interação com outros compartimentos ambientais, tais como atmosfera, rios, solo, vegetação, macro e microrganismos.

Os EPT, como são inorgânicos, diferem dos compostos orgânicos tóxicos por serem não degradáveis, podendo acumular e tendo como local de fixação os solos e sedimentos (BAIRD, 2002). Portanto, o solo exerce importante papel no acúmulo e disponibilização de EPT no ambiente. A Figura 1 ilustra as interações dos ETP e os componentes sólido, líquido e gasoso do solo, bem como os mecanismos de transporte para outros compartimentos, como atmosfera, água subterrânea e biota.



**Figura 1 -** Ciclagem biogeoquímica dos contaminantes do solo com a solução do solo regulando o destino dos contaminantes (Adaptado de NAIDU et al., 1997)

Os animais e plantas representam potencial de tornarem-se agentes propagadores, pois o contaminante pode ser transferido aos humanos pela alimentação. A mobilidade, a biodisponibilidade e a toxicidade dos EPT, ou seja, a distribuição entre os fatores apresentados na Figura 1 dependem dos atributos químicos, físicos e mineralógicos do solo, bem como das espécies químicas do contaminante.

A reatividade dos contaminantes químicos no solo é complexa devido ao número de processos que ocorrem simultaneamente e que, continuamente, variam ao longo do tempo. Além disso, a heterogeneidade espacial aumenta a complexidade de predição de mudanças da mobilidade dos contaminantes associadas à ocupação do solo.

A determinação das espécies químicas fornece informações mais relevantes do que a concentração total de um EPT para uso como critério de avaliação da dinâmica, destinação e potenciais impactos. As formas solúvel, trocável e fracamente adsorvida são consideradas biodisponíveis porque o elemento associado a estas frações pode ser transferido para a biomassa (KABATA-PENDIAS, 2004). Para os solos, os atributos determinantes são a mineralogia da fração argila, matéria orgânica, drenagem, pH do solo e subsolo, potencial redox e matéria orgânica dissolvida (HESTERBERG, 1998; MARCHI et al., 2009).

Os EPT apresentam características de mobilidade e de toxicidade próprias, porém algumas semelhanças entre elementos da mesma família podem ser encontradas. Por exemplo,

o Cd e Zn têm estruturas iônicas, eletronegatividades e propriedades químicas semelhantes (KABATA-PENDIAS, 2010).

#### 1.1.2. Propriedades do cádmio e interação com o solo

O cádmio pertence ao grupo de elementos potencialmente tóxicos ou elementos tóxicos. É parte da família 2B da tabela periódica e é um metal relativamente raro, sendo o 67° em abundância elementar. Não tem função biológica essencial conhecida e é altamente tóxico a plantas e animais. O maior dano para a saúde humana é a disfunção devido ao acúmulo nos rins. A alimentação é a principal rota pela qual o cádmio entra no organismo, mas o fumo de tabaco e exposições ocupacionais a vapores de CdO também são importantes fontes deste metal (ALLOWAY, 1995). A Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer (IARC) considera Cd como carcinogênico (INTERNATIONAL AGENGY FOR RESEARCH ON CANCER, 1997) e a Organização Mundial da Saúde (WHO) estabeleceu que a ingestão mensal tolerável de 25 µg kg<sup>-1</sup> de massa corpórea (WHO, 2010). As principais fontes de ingestão são o consumo direto de alimentos e de solo contaminados.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece o valor de intervenção para cádmio um dos mais restritivos entre as substâncias inorgânicas, sendo 3, 8 e 20 mg kg<sup>-1</sup> para áreas agrícolas, residenciais e industriais, respectivamente (BRASIL, 2009). No mundo, teores de cádmio em solos não contaminados são geralmente  $\leq 1$  mg kg<sup>-1</sup>, mas as atividades antrópicas podem aumentar o Cd no solo por uma ordem de magnitude, até 10 mg kg<sup>-1</sup> (ADRIANO, 2001).

A obtenção do cádmio se dá pela mineração e este metal está presente em minérios de zinco. Suas principais aplicações são em baterias de NiCd (86%), pigmentos (9%) e revestimentos, ligas, células solares e estabilizantes (ALLOWAY, 1995; TOLCIN, 2015). Em 2013, a produção mundial de Cd de mineração foi de 22.000 toneladas, com 200 toneladas produzidas no Brasil (TOLCIN, 2015). As principais fontes de contaminação são resíduos da mineração de Zn, além de resíduos industriais e agrícolas, combustão de combustíveis fósseis, incineração de resíduos urbanos e fabricação de fertilizantes fosfatados (DEVESA; VÉLEZ, 2016).

O cádmio no solo forma diversos precipitados (carbonatos, hidróxidos, sulfatos e fosfatos de cádmio), compostos catiônicos (Cd<sup>2+</sup>, CdCl<sup>+</sup>, CdOH<sup>+</sup>, CdHCO<sup>3+</sup>, CdHS<sup>+</sup>), aniônicos (CdCl<sup>3-</sup>, Cd(OH)<sup>3-</sup>, Cd(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cd(HS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e orgânicos (complexados aos aminoácidos, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, por exemplo). Pode também estar adsorvido nos minerais de argila. A biodisponibilidade do cádmio no solo é função do pH, sendo que em pH mais ácidos, maior

é a fração dessa forma de cádmio que pode ser absorvida pelas plantas e microrganismos (KABATA-PENDIAS, 2004; McLEAN; BLEDSOE, 1992), sendo a alimentação uma via para transferência para o ser humano (DEVESA; VÉLEZ, 2016).

Os solos da região tropical úmida, situada entre as latitudes 27°27'30" norte e sul do Equador, apresentam intemperização mais pronunciada do que solos de regiões de clima temperado, o que é favorecido por elevadas umidade, drenagem e temperatura. A intemperização resulta em diminuição do pH e da densidade de cargas negativas, e em aumento da quantidade de minerais de argila 1:1 e de óxidos de Fe, Al e Mn, em que predominam cargas negativas variáveis com o pH. Na Figura 2 é apresentado um esquema das alterações da composição dos minerais decorrentes da dessilicatização, que é um dos principais processos de intemperismo químico.



Figura 2 - Alterações nos minerais decorrentes da dessilicatização, que é o principal processo intemperismo químico

Em solos altamente intemperizados, a interação metal-solo ocorre, predominantemente, em grupos funcionais suscetíveis à variação do pH (solos com cargas variáveis), assim, a mobilidade do Cd pode se diferenciar daqueles menos intemperizados. As análises de especiação de cádmio em solos tropicais altamente intemperizados são muito menos abordadas na literatura do que em solos de região de clima temperado, embora solos altamente intemperizados ocupem vastas áreas do globo, muitas das quais agricultáveis e em países

emergentes ou em desenvolvimento, onde as preocupações ambientais são, por vezes, secundárias à produtividade econômica (STADELMANN; CASTRO, 2014).

#### 1.1.3. Mobilidade de cádmio em solos de carga variável

A Tabela 1 apresenta um levantamento de publicações relacionadas à Cd em solos e Cd em solos intemperizados realizado na base de dados "Web of Science" (14/09/2016) apenas usando a estratégia de busca "Cadmium + soil" e "Cadmium + weathered soil" ou "Cadmium + tropical soil". A Figura 3 ilustra esta evidente discrepância no número de publicações. A maioria dos estudos de mobilidade de Cd em solos tem se limitado a solos de regiões de clima temperado, em que predominam superfícies com cargas permanentes. Muitos desses solos têm alta capacidade de sorção, enquanto solos altamente intemperizados contém superfícies com cargas em baixa densidade e variáveis com o pH. Estes solos apresentam baixa afinidade com os metais, especialmente próximos do ponto de carga zero, e a sorção de Cd depende de fatores ambientais, tais como: pH determinado por práticas de manejo como a calagem; força iônica da solução do solo; presença de ligantes orgânicos; entre outros. A sorção de metais é relacionada à densidade de cargas negativas e alterações que influenciam esta variável irão afetar a capacidade de sorção e dessorção, relacionados como a fitodisponibilidade e a lixiviação (NAIDU et al., 1997).

"Cadmium" "weathered" ou "tropical" "soil"			"Cadmium" "soil"		
Ano	Artigos	Tópicos mais comuns	Artigos	Tópicos mais comuns	
1961-1970	0	-	2	Contaminação de plantas	
1071 1020	0	0		112	Contaminação de solo e plantas, fertilizante fosfatado
19/1-1900	0	-	112	contaminado, adsorção, absorção por plantas.	
1981-1990	0		222	Interações químicas, adsorção, particionamento,	
		-	223	distribuição, acumulação, mobilidade.	
1001 2000	45	Adsorção, transporte, remediação, bioacumulação,	2 2 2 2	Fitoremediação, especiação, toxicidade, segurança	
1991-2000	43	biodisponibilidade, interação com outros metais.	2.322	alimentar, distribuição.	
2001 2010	141	Efeitos da carga superficial e do pH, distribuição,	5.677	Estresse oxidativo de plantas, remediação, riscos à	
2001-2010	141	especiação, adsorção, dessorção.		saúde, biodisponibilidade.	
2011 2016	129 Cinética, imobilização, dessorção, distribuição, saúde humana.	120	Cinética, imobilização, dessorção, distribuição, risco à	5 3 3 5	Cinética, plantas hiperacumuladoras, fitoremediação,
2011-2010		saúde humana.	3.333	toxicidade e tolerância, imobilização, retenção.	

Tabela 1 - Compilação de número de artigos da base de dados *Web of Science* por intervalo de anos com temas de cádmio em solos e cádmio em solos intemperizados ou tropicais



**Figura 3 -** Número de publicações usando a estratégia de busca: "cádmium" e "soil" versus "cadmium" e "weathered soil" ou "tropical soil" na base de dados *Web of Science* (14/09/2016)

Pesquisas com componentes do solo isolados (óxidos, argilas etc.) mostram que enquanto a contribuição destes minerais em sistemas puros tem sido bem documentada, a relação entre as propriedades do solo e sorção de Cd não são inteiramente entendidas (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2014).

Outra tendência que pode ser observada é que o foco ficou mais definido com o passar do tempo, com mecanismos de cinética, efeitos em plantas e interações mais pontuais do Cd com o solo (Tabela 1). Destaca-se a interdisciplinaridade dos temas relacionados, envolvendo solos, plantas, caracterizações de mecanismos químicos e biológicos, segurança alimentar e ambiental e riscos à saúde humana.

As condições experimentais e a forma de avaliação da disponibilidade nos estudos que incluem incubação de solo com Cd são variáveis. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de condições utilizadas, bem como a variabilidade dos parâmetros.

Concentração de cádmio (mg kg <sup>-1</sup> )	Tempo máximo de incubação	Experimentos	Referência
15 e 39	3 semanas	Cinética de dessorção em	(REZAEI RASHTI et al., 2014)
0,65; 1,3; 2,6; 5,2 e 10,4	1 mês	DTPA DTPA, massa seca, indicador de estresse	(MELO et al., 2011)
1,5	15 dias	oxidativo. Crescimento de biomassa, fitoremediação	(WANG; JIA, 2010)
15 0 3 10 2 50	15 dias	Fitoextração	(LUO; SHEN; LI, 2005)
0, 3, 10 e 30	out dias	Extração sequencial	(KEINELLA et al., 2004)

Tabela 2 - Exemplos de condições de incubação de solo com Cd

Diante do cenário exposto, objetiva-se nesta tese a avalição da cinética de sorção e a mobilidade de Cd em solos tropicais, com destaques para propriedades de sorção, especiação temporal, predição da capacidade de sorção e sistema dinâmico de extração.

#### Referências

ADRIANO, D. C. Trace elements in terrestrial environments. 2. ed. New York: Springer-Verlag, 2001. 867 p.

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. 2. ed. New York: Springer, 1995. 368 p.

BAIRD, C. Química ambiental. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

CARSON, R. Primavera silenciosa. São Paulo: Gaia, 2010. 327 p.

BRASIL. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasília, DF, 30 dez. 2009. p. 18.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (Dicloro difenil tricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental - Uma revisão. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6A, p. 995–1002, 2002.

DEVESA, V.; VÉLEZ, D. Cadmium: properties and determination. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F. (Ed.). Encyclopedia of food and health. Oxford: Elsevier, 2016. p. 543-549.

GUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of metal ions by clays and inorganic solids. **Royal Society of Chemistry Advances**, Cambridge, v. 4, n. 54, p. 28537-28586, 2014.

HESTERBERG, D. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 67, n. 2–3, p. 121–133, 1998.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry.** Lyon: IARC, 1997. 21 p. (Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans).

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, n. 2–4, p. 143–149, 2004.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 2010. 548 p.

LUO, C.; SHEN, Z.; LI, X. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. **Chemosphere**, Oxford, v. 59, n. 1, p. 1–11, 2005.

MARCHI, G. et al. Heavy metals extractability in a soil amended with sewage sludge. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 66, n. 5, p. 643–649, 2009.

McBRATNEY, A.; FIELD, D. J.; KOCH, A. The dimensions of soil security. **Geoderma**, Amsterdam, v. 213, p. 203–213, 2014.

McLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. Ground Water Issue: Behavior of metals in soils. Washington, DC: USEPA, 1992. 25 p.

MELO, L. C. A. et al. Cadmium- and barium-toxicity effects on growth and antioxidant capacity of soybean (Glycine max L.) plants, grown in two soil types with different physicochemical properties. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 174, n. 5, p. 847–859, 2011.

NAIDU, R. et al. Cadmium sorption and transport in variable charged soils : a review. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 602–617, 1997.

UNITEDNATIONS.AdoptionoftheParisAgreement.Paris,2015.32p.(FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1).Disponívelem:http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf.Acesso em: 28 jan. 2016.

PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPITANI, E. M. Occupational and environmental human lead exposure in Brazil. **Environmental Research**, Hauppauge, v. 103, n. 2, p. 288–297, 2007.

RENELLA, G. et al. Availability and speciation of cadmium added to a calcareous soil under various managements. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 55, n. 1, p. 123–133, 2004.

REZAEI RASHTI, M. et al. Cadmium desorption behaviour in selected sub-tropical soils: Effects of soil properties. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 144, p. 230–236, 2014.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Thompson, 2005. 374 p.

STADELMANN, M.; CASTRO, P. Climate policy innovation in the South - Domestic and international determinants of renewable energy policies in developing and emerging countries. **Global Environmental Change**, Guildford, v. 29, p. 413–423, 2014.

TOLCIN, A. Minerals yearbook 2013. Cadmium. Baltimore: USGS, 2015. 7 p.

WANG, X.; JIA, Y. Study on adsorption and remediation of heavy metals by poplar and larch in contaminated soil. **Environmental Science and Pollution Research International**, Landsberg, v. 17, n. 7, p. 1331–1338, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Exposure to cadmium**: a major public health concern. Preventing disease through healthy environments. Geneva: WHO, 2010. 4 p.

## 2. SORÇÃO DE CÁDMIO SEGUIDA DE FRACIONAMENTO EM SOLOS TROPICAIS

#### Resumo

O estudo da sorção de cádmio no solo e seu fracionamento é uma ferramenta interessante para avaliação da cinética e da mobilidade do Cd no solo e de seus impactos no ambiente. O objetivo neste estudo foi caracterizar as propriedades de sorção e dessorção de Cd em solos tropicais com carga variável com diferentes atributos físicos, químicos e mineralógicos. A sorção de Cd foi avaliada com subsequente fracionamento e com medida termodinâmcia em seis solos tropicais. Os dados de sorção de Cd foram ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir (r >0,94), e a capacidade de sorção variou de 37 até 1.296 mg kg<sup>-1</sup>. Houve predomínio de sorção em formas disponíveis, e a energia livre padrão de Gibbs indicou dependência com a capacidade de sorção de Cd de cada solo, sendo mais favorável em solos com maiores capacidades de sorção.

#### Abstract

The study of cadmium sorption in soil and its fractionation is an interesting tool for the evaluation of Cd kinetics and mobility in the soil and its impact on the environment. The objective with this study was to characterize Cd sorption and desorption properties in tropical soils with variable charge and with diverse physical, chemical and mineralogyal atributes. We evaluated Cd sorption, and subsequently chemical fractionation with a thermodynamical measurement in six variable charge tropical soils. Data from Cd sorption fit the Langmuir isotherm (r > 0.94), and the sorption capacity ranged from 37 to 1,296 mg kg<sup>-1</sup>. There was a predominance of sorption of available species, and the standard Gibbs free energy showed dependency of the Cd sorption capacity, and it is more favorable in soils with grater sorption capacity.

#### 2.1. Introdução

A sorção de EPT em solos é tipicamente avaliada por meio de ensaios de sorção, que visam a obter parâmetros quantitativos que definem a afinidade do Cd com solo, podendo ser aplicado a estudos ambientais (HE; YANG; STOFFELLA, 2005). Estes parâmetros podem ser estimados com uso de modelos matemáticos como as isotermas de Langmuir e de Freundlich (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2014). A escolha do modelo matemático depende dos parâmetros buscados, além de assumirem-se aproximações para adequação do modelo. O modelo de Langmuir considera que (i) a superfície é homogênea, (ii) a sorção é localizada, e (iii) cada sítio sorve apenas uma partícula. Pela equação de Langmuir, é possível estimar a capacidade de sorção do metal e parâmetros termodinâmicos como a energia livre padrão de Gibbs, que fornece informações termodinâmicas e de tipo de ligação da superfície sorvente e o metal. O modelo de Freundlich considera (i) a superfície heterogênea e (ii) com mais de uma camada de sorção sobre a primeira, resultando em um decaimento logarítmico no grau de sorção devido ao recobrimento do coloide (SPARKS, 1995).

Além da sorção, a dessorção de metais com uso de extratores seletivos é utilizada para identificar a estabilidade da sorção do metal, fornecendo informações úteis a estudos de mobilidade, disponibilidade e risco ambiental. Vários procedimentos têm sido desenvolvidos para fracionamento do solo (Tabela 3), e há grande variabilidade entre os procedimentos e frações acessadas. Em solos de região temperada, minerais 2:1 prevalecem na fração argila, enquanto há maiores quantidades de minerais 1:1 (ex.: caulinita) e óxidos de Fe, Al e Mn em solos de região tropical úmida. Dessa forma, a reatividade química de EPT com a superfície do solo pode variar. A principal diferença em procedimentos para solos tropicais é que não se espera extração significativa da fração de carbonatos devido ao baixo pH. Além disso, a separação de frações dos óxidos pode ser inviável, devido à baixa concentração nestas frações, por esse motivo, comumente essas frações são agrupadas.

Referência	Frações	Reagentes
(SILVEIRA et	Solúvel e trocável	15 mL CaCl <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>
al., 2006)	Sorvido em superfície, hidróxidos e carbonatos	30 mL NaOAc 1 mol L <sup>-1</sup> pH 5
	Matéria orgânica	5 mL NaOCl pH 8,5
	Óxidos de Mn	$30 \text{ mL NH}_2 \text{OH} \cdot \text{HCl } 0,05 \text{ mol } \text{L}^{-1} \text{ pH } 2$
	Óxidos de Fe pouco cristalinos	30 mL ácido oxálico 0,2 mol $L^{-1}$ + oxalato de amônio 0,2 mol $L^{-1}$ pH 3
	Óxidos de Fe cristalinos	$40 \text{ mL HCl } 6 \text{ mol } L^{-1}$
	Residual	Digestão com HNO <sub>3</sub> e HCl – 3050b (USEPA, 1996a)
(NOGUEIROL	Trocável	15 mL Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>
et al., 2010)	Matéria orgânica	5 mL NaOCl 5% pH 8,5
	Óxidos	Oxalato de amônio 0,2 mol L <sup>-1</sup> + ácido oxálico 0,2 mol L <sup>-1</sup> + ácido ascórbico 0,1 mol L <sup>-1</sup> pH 3
	Residual	Digestão com HNO <sub>3</sub> e HF – 3052 (USEPA, 1996b)
(HALL et al.,	Adsorvido, trocável e carbonato	$20 \text{ ml NaOAc 1 mol } L^{-1}(\text{pH 5})$
1996)	Óxidos de Fe amorfos	20 ml de NH <sub>2</sub> OH · HCl 0,25 mol L <sup>-1</sup> em HCl 0,25 mol L <sup>-1</sup>
	Óxidos de Fe cristalinos	$30 \text{ ml NH}_2\text{OH} \cdot \text{ HCl } 1 \text{ mol } \text{L}^{-1} \text{ em NaOAc } 25\%$
	Sulfetos e orgânicos	750 mg KClO <sub>3</sub> e 5 ml HCl 12 mol $L^{-1}$
	Residual	Digestão com HNO <sub>3</sub> , HCl, HClO <sub>4</sub> e HF.
(AHNSTROM;	Solúvel e trocável	$15 \text{ ml Sr}(NO_3)_2 0,1 \text{ mol } L^{-1}$
PARKER,	Carbonatos	30ml NaOAC 1 mol L <sup>-1</sup> (pH 5)
1999)	Oxidável	5 ml NaOCl (pH 8.5)
	Redutível	20 ml ácido oxálico 0,2 mol $L^{-1}$ + oxalato de amônio 0,2 mol $L^{-1}$ + ácido ascórbico 0,1 mol $L^{-1}$ (pH 3)
	Residual	Digestão com HNO <sub>3</sub> e HCl – 3050b (USEPA, 1996a)
(TESSIER;	Trocável	8 ml MgCl <sub>2</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> (pH 7)
CAMPBELL;	Carbonatos	8 ml NaOAc 1 mol $L^{-1}$ (pH 5)
BISSON,	Óxidos de Fe e Mn	$20 \text{ ml NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl } 0,04 \text{ mol } \text{L}^{-1} \text{ em HOAc } 25\%$
1979)	Matéria orgânica	3 ml HNO <sub>3</sub> 0,02 mol $L^{-1}$ + 5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (pH 2)/5 ml NH <sub>4</sub> OAC 3,2 mol $L^{-1}$ em HNO <sub>3</sub> 20%
(DU; RATE;	Solúvel em água, adsorvido e trocável	20 mL NaOAc 1 mol L <sup>-1</sup> pH 5
GEE, 2012)	Matéria orgânica	$40 \text{ mL Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \text{ 1 mol }\text{L}^-$
	Óxidos de Fe amorfos	$20 \text{ mL NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl } 0,25 \text{ mol } \text{L}^{-1} \text{ em HCl } 0,25 \text{ mol } \text{L}^{-1}$
	Óxidos de Fe cristalinos	$30 \text{ mL NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl 1 mol L}^{-1} \text{ em HOAc 25\%}$
	Residual	Fusão com metaborato/tetraborato de lítio. Ressuspensão com HCl 10%.
(RAURET et	Solúvel e trocável	40 mL ácido acético 0,11 mol L <sup>-1</sup>
al., 1999)	Oxidável	$40 \text{ mL NH}_2\text{OH} \cdot \text{ HCl } 0,5 \text{ mol } \text{L}^{-1}$
	Matéria orgânica	20 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 50 mL acetato de amônio 1 mol L <sup>-1</sup>

**Tabela 3 -** Compilação de reagentes para extração sequencial de metais em solos para 1 g de amostra de solo

A quantificação das frações dessorvidas após o procedimento de sorção permite a avaliação de parâmetros como mobilidade, distribuição dos metais nas frações do solo e a avaliação termodinâmica indica a espontaneidade da reação. Embora estudos similares tenham sido descritos previamente (GARRIDO et al., 2001), não foram encontrados estudos abordando a aplicação desta técnica em solos tropicais com predominância de cargas variáveis com o pH.

O objetivo com este estudo foi caracterizar as propriedades de sorção e dessorção de Cd em solos tropicais com carga variável com diferentes propriedades físicas, químicas e mineralógicas.

#### 2.2. Material e Métodos

#### 2.2.1. Amostras de solo

Amostras de seis solos brasileiros com atributos contrastantes foram coletadas sob mata nativa ou com mínima intervenção antrópica. O Latossolo Vermelho eutroférrico (LVef), o Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), o Chernossolo Argilúvico (MT), o Gleissolo Melânico (GM) e o Neossolo Quartzarênico (RQ) foram coletados de profundidade de 0 a 20 cm, e o Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf) foi coletado do Horizonte Bw (80 a 100 cm). Latossolos são altamente intemperizados, abundantes em regiões tropicais e são a classe de solos predominante no Brasil (cerca de 60% da área total). O LVwf representa o extremo na escala de intemperismo, resultando um balanço de cargas positivo no horizonte Bw. O MT, o GM e o RQ apresentam características mineralógicas e de material de origem diferentes dos Latossolos e foram selecionados para comparar a sorção e dessorção de Cd em diferentes condições de solo.

As amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas (diâmetro de partículas menor que 2 mm). O teor de carbono orgânico ( $C_{org}$ ) foi determinado pelo método da combustão úmida conforme proposto por Walkley e Black (NELSON; SOMMERS, 1996), o qual é baseado na oxidação da matéria orgânica com excesso de dicromato e determinação do remanescente por titulação. O ponto de efeito salino nulo (PESN) corresponde à média empírica de pH em que há desprotonação de grupos funcionais orgânicos e inorgânicos que compõe o solo e é o ponto de intersecção de três curvas de titulação obtidas a partir de três soluções com diferentes forças iônicas de KCl e corresponde ao pH em que as cargas superficiais positivas e negativas são iguais e não são afetadas pela força iônica (ALVES; LAVORENTI, 2005; SPARKS, 1995). O pH em água e em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> foram obtidos com a proporção solo:solução de 1:2,5 e foram determinados com eletrodo combinado de vidro.

A análise do tamanho de partículas, reportados como porcentagem de areia, silte e argila foi realizada por gravimetria e densidade de suspensão submetida à sedimentação (GEE; BAUDER, 2002). As capacidades de troca catiônica (CTC) e aniônica (CTA) foram determinadas pelo método da troca compulsiva, que consiste na saturação das amostras de solo com cloreto de bário seguido de troca com sulfato de magnésio até condutividade constante, e calculadas após quantificação do magnésio e do cloreto, respectivamente, no sobrenadante (GILLMAN, 1979). A CTA foi determinada apenas no LVwf uma vez que é um parâmetro relevante em solos com baixa CTC e com PESN maior que o pHágua.

Teores de Fe e Al extraídos com solução de  $H_2SO_4$  9 mol L<sup>-1</sup> estimam os óxidos totais, enquanto o Si total foi extraído com solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> (EMBRAPA, 1997). Teores de Fe e de Al foram determinados com espectrofotometria de absorção atômica e Si por gravimetria. O índice de intemperismo K<sub>i</sub> foi calculado pelo método da razão molar na Equação 1 (EMBRAPA, 1997). Esta relação representa a proporção entre os óxidos de Si e de Al, corrigidos pelas massas moleculares. Solos com filossilicatos 2:1 apresentam K<sub>i</sub> maiores de 1, devido à dupla camada de Si.

$$K_i = \frac{\% SiO_2}{\% Al_2 O_3} * 1,7 \tag{1}$$

Os teores de ferro e alumínio foram quantificados também pelo método do ditionitocitrato-bicarbonato de sódio (DCB) e representam óxidos pouco cristalizados e amorfos, e no extrator o ditionito é redutor, o bicarbonato é tamponante e citrato é complexante (CAMARGO et al., 2009). Os teores de Fe e Al solubilizados pela redução com ácido oxálico e oxalato de amônio (oxalato) representam óxidos amorfos (CAMARGO et al., 2009).

A difratometria de raios-X (DRX) foi utilizada para identificar os minerais presentes na fração argila das amostras utilizando Miniflex II Desktop X-Ray Diffractometer Rigaku, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda$  = 1.541 Å). As amostras foram tratadas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com DCB para remoção da matéria orgânica e dos óxidos de Fe, respectivamente, e as medidas foram precedidas dos seguintes tratamentos:

- Saturação com Mg e solvatação com glicerol: identifica argilominerais que admitem em sua estrutura ligações com álcoois e estes com água, aumentando a distância interplanar e permitindo diferenciar vermiculitas de esmectitas;

- Saturação em Mg e secagem em temperatura ambiente: permite distinção dos minerais 2:1 expansivos (vermiculita e montmorillonita) dos não expansivos (micas);

- Saturação com K e secagem em temperatura ambiente: permite a diferenciação da clorita, vermiculita e da vermiculita com hidróxi entre camadas;

- Saturação com K e aquecimento a 300 e 500 <sup>0</sup>C em mufla: busca eliminar moléculas de água adsorvidas nos argilominerais, reduzindo a distância interplanar que diferencia clorita de minerais interestratificados, e concentra minerais do tipo 2:1 e 2:2, destruindo minerais 1:1.

A área superficial específica (ASE) foi obtida pelo método de saturação com N, conhecido como BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova Win.

#### 2.2.2. Isotermas de Langmuir

O ensaio de sorção foi realizado com 2 g de solo (diâmetro de partícula menor que 150  $\mu$ m), ao qual foram adicionados 20 mL de solução de Cd<sup>2+</sup> preparadas com Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O em diferentes concentrações e 0,01 mol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>. A concentração inicial de Cd para MT, GM, LVwf, LVA e LVef foram 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg L<sup>-1</sup> e para o RQ as concentrações iniciais foram 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 mg L<sup>-1</sup>. Após agitação horizontal por 24 h em 150 rpm e 25 <sup>0</sup>C, os frascos foram centrifugados por 30 min em 1.844 x *g*, em seguida o Cd remanescente em solução foi quantificado. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Os resultados dos testes de sorção foram usados para ajuste em isotermas, adotando a equação de Langmuir (Equação 2) para estimar a capacidade de sorção, no qual a Equação 3 é empregada. O modelo linear, equacionado de forma direta e utilizado nos cálculos é dado pela Equação 4.

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2}$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \tag{3}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \tag{4}$$

Em que  $C_e$  e  $C_0$  são, respectivamente, as concentrações remanescente e inicial (mg L<sup>-1</sup>),  $q_e$  é a quantidade sorvida (mg kg<sup>-1</sup>),  $K_L$  é a constante de Langmuir relacionada a energia de sorção (mL mg<sup>-1</sup>),  $q_m$  é a capacidade de sorção (mg kg<sup>-1</sup>), V é o volume adicionado (20 mL) e *m* é a massa de solo (2 g) (SPARKS, 1995).

A energia livre padrão de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}$ ) foi calculada a partir das concentrações de Cd sorvidas e remanescentes na solução, de acordo com a Equação 5 (LIU, 2009; MILONJIC, 2007; TRAN; YOU; CHAO, 2016):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(55, 5 \cdot 1000 \cdot K_L) \tag{5}$$

Em que R é a constante universal dos gases (8.314 J K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) e T = 298 K, assumindo pressão constante. As constantes 55,5, que é o número de mols de água por litro de solução, e 1000 foram usadas para conversão de unidades.

#### 2.2.3. Extração Sequencial

Após centrifugação realizada no ensaio de sorção, o sobrenadante foi usado para determinação de Cd. Os solos de cada replicata foram transferidos para cadinhos de porcelana e secos em 50  $^{0}$ C por 24 h. Para cada solo, duas amostras e as repetições correspondentes foram selecionadas: (i) uma com a menor concentração adicionada no ensaio de sorção e (ii) com a quantidade de Cd sorvida abaixo da capacidade de sorção ( $q_m$ ), obtida por meio do modelo de Langmuir. Em seguida, a extração sequencial foi realizada com 1 g de solo com as soluções apresentadas na Tabela 4.

Frações	Reagentes	Condições
1. Solúvel ou fracamente trocável	15 mL de CaCl <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	2 h em 180 rpm e 25 °C
2. Solúvel em ácido/ especificamente trocável	30 mL de CH <sub>3</sub> COONa 1 mol L <sup>-1</sup> em pH 5,0	5 h em 180 rpm e 25 <sup>o</sup> C
<ol> <li>Ligado à matéria orgânica</li> </ol>	5 mL de NaOCl em pH 8,5	30 min em 90 °C
4. Ligado a óxidos	40 mL de oxalato de amônio 0,2 mol L <sup>-1</sup> , ácido oxálico 0,2 mol L <sup>-1</sup> e ácido ascórbico 0,1 mol L <sup>-1</sup> em pH 3,0	30 min em 90 °C, escuro
5. Residual (Digestão ácida assistida por microondas) (USEPA, 2007)	9 mL HNO <sub>3</sub> e 3 mL HCl	5,5 min até 175 <sup>o</sup> C e permanecendo por 4,5 min em 175 <sup>o</sup> C.

**Tabela 4 -** Frações, soluções e condições aplicadas a extração sequencial (adaptado de SILVEIRA et al., 2006)

A fração ligada aos óxidos cristalinos e amorfos foi extraída com um único extrator, prevenindo baixas concentrações do analito nos extratos. Após cada fração, os frascos foram submetidos à centrifugação em 1.844 x *g* por 15 min e o Cd no sobrenadante foi quantificado.

#### 2.2.4. Quantificação de cádmio

A determinação de Cd no ensaio de sorção e na extração sequencial foi feito por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (AAnalyst 400 da Perkin Elmer). Coeficientes de correlação nas soluções de calibração foram maiores que 0,995. Os brancos de análise seguiram todos os passos do procedimento analítico para verificar a ausência de contaminação. O limite de quantificação (LQ) foi de 12 µg L<sup>-1</sup>, calculado considerando as Equações 6 e 7, em que LD é o limite de detecção (µg L<sup>-1</sup>), *b* é a média de cinco brancos de análise, 2,015 corresponde ao t-Student ( $\alpha = 0,05$ ) e *dp* é o desvio padrão dos cinco brancos de análise (SKOOG et al., 2005).

$$LQ = LD * 3 \tag{6}$$

$$LD = 2,015 * dp$$
 (7)
## 2.3. Resultados e Discussão

#### 2.3.1. Caracterização das amostras de solo

O carbono orgânico ( $C_{org}$ ) variou de 6 g kg<sup>-1</sup> no RQ a 35 g kg<sup>-1</sup> no GM (Tabela 5), o que corresponde a aproximadamente 1 a 6% (m/m) de matéria orgânica (NELSON; SOMMERS, 1996).

O valor de PESN foi maior do que o pH<sub>água</sub> apenas no LVwf, sugerindo que no pH do solo, a carga positiva excedeu a carga negativa, além da CTA próxima da CTC. Além disso, o pH<sub>KCl</sub> maior que pH<sub>água</sub> no LVwf corrobora uma prevalência de carga positiva no pH deste solo. O pH<sub>água</sub> mais baixo do conjunto foi o do GM, embora tenha sido mais baixo do que o PESN.

Outras propriedades que variaram entre amostras de solo foram teores de Si extraível em NaOH, Al e Fe extraível em ácido sulfúrico, oxalato, ou DCB e o índice K<sub>i</sub> calculado como a razão do total de Si para Al, sendo um indicador de conteúdo de filossilicato de camada 2:1 EMBRAPA, 1997). Como parâmetro para comparação, o valor de K<sub>i</sub> da caulinita é 2,0, dessa forma, os valores de K<sub>i</sub> menores que 2,0, como nos Latossolos, indicam presença de óxidos, sendo estes solos mais intemperizados do que MT e GM. A área superficial específica é proporcional à CTC, exceto para o LVwf devido ao predomínio de cargas positivas. Os teores de argila foram proporcionais aos teores de Al extraível com ácido sulfúrico, exceto pelo GM, e aos teores de Fe extraível com ácido sulfúrico, exceto para o MT.

A difratometria de raios-X feita na fração argila mostrou caulinita nas seis amostras de solo, gibbsita nos três Latossolos e quartzo em todas as amostras, exceto RQ, provavelmente porque o quartzo deste solo estaria nas frações silte ou areia (Apêndice A, página 102). Zircão foi detectado na amostra de LVA e anatásio na amostra de LVef e no RQ. Os padrões de difração da amostra do MT indicaram a presença de caulinita pouco cristalina interestratificada com filossilicato de camada 2:1

Solos	LVwf	LVef	LVA	MT	GM	RQ
$C_{org}(g kg^{-1})$	9	30	18	27	35	6
PESN	6,0	4,6	3,6	4,5	3,3	3,4
$\mathrm{pH}_{\mathrm{água}}$	5,6	5,8	5,9	6,2	3,9	5,3
рН ксі	5,9	6,0	5,3	5,0	3,4	4,2
CTC (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	20	145	48	320	85	44
CTA (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	15	-	-	-	-	-
areia-silte-argila (%)	20-20-60	10-25-65	83-4-13	60-8-32	18-31-51	95-2-3
K <sub>i</sub>	0,6	0,9	0,9	2,4	2,4	0,8
$\mathrm{Si}_{\mathrm{NaOH}}(\mathrm{g\ kg^{-1}})$ $^{\dagger}$	43,0	59,4	10,8	98,2	78,1	9,8
$Al_{sulfúrico} \left(g \ kg^{-1} ight)^{\dagger}$	142,4	129,1	23,3	77,8	63,0	22,8
Aldcb (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>†</sup>	15,0	17,2	2,1	9,8	6,7	1,4
Al <sub>oxalato</sub> $(g kg^{-1})^{\dagger}$	2,9	5,7	0,8	3,0	1,9	0,6
$Fe_{sulfúrico} (g kg^{-1})^{\dagger}$	183,9	223,1	11,9	152,5	19,6	9,1
$\mathrm{Fe}_{\mathrm{DCB}}(\mathrm{g}\mathrm{kg}^{\text{-1}})^{\dagger}$	132,9	182,5	5,7	61,5	9,0	3,1
$Fe_{oxalato} (g kg^{-1})^{\dagger}$	3,1	4,4	3,6	8,0	2,0	0,3
Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	63	55	3	56	9	4

Tabela 5 - Dados de caracterização dos solos

<sup>†</sup> Si<sub>NaOH</sub> – Si extraível em NaOH 1mol L<sup>-1</sup>, Al<sub>sulfúrico</sub> – Al extraível em ácido sulfúrico 9 mol L<sup>-1</sup>, Al<sub>DCB</sub> – Al extraível em ditionito, citrato e bicarbonato de sódio, Al<sub>oxalato</sub> – Al extraível em solução ácida de oxalato de amônio Fe<sub>sulfúrico</sub> – Fe extraível em ácido sulfúrico 9 mol L<sup>-1</sup>, Fe<sub>DCB</sub> – Fe extraível em ditionito, citrato e bicarbonato de sódio, Al<sub>oxalato</sub> – Fe extraível em ditionito, citrato e bicarbonato de solução ácida de oxalato de anônio fe<sub>sulfúrico</sub> – Fe extraível em solução ácida de oxalato e bicarbonato de sódio, Fe<sub>oxalato</sub> – Fe extraível em solução ácida de oxalato de anônio.

## 2.3.2. Sorção de cádmio

A Figura 4 mostra as isotermas de Langmuir, os resultados empíricos (pontos), o modelo calculado (linhas), as estimativas de capacidade de sorção e parâmetros de afinidade do modelo de Langmuir para os seis solos. Os resultados empíricos foram comparados com o modelo de regressão usando a equação de reta (Equação 3), e as correlações foram de 0,94 a 0,99, indicando que o modelo de Langmuir foi adequado para representar a sorção de Cd nestes solos. A Tabela 6 mostra a compilação dos valores de capacidade de sorção em mg kg<sup>-1</sup>, mg m<sup>-2</sup> e em mmol kg<sup>-1</sup> e o parâmetro de afinidade de Langmuir (K<sub>L</sub>), em mL mg<sup>-1</sup>.



**Figura 4** - Isotermas de sorção pelo modelo de Langmuir Pontos são dados e linhas são o modelo. K<sub>L</sub> é a constante de Langmuir (mL mg<sup>-1</sup>), e  $q_m$  corresponde à estimativa da capacidade de sorção (mg kg<sup>-1</sup>),  $C_e$  é concentração da solução no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>) e  $q_e$  é a quantidade de Cd sorvido (mg kg<sup>-1</sup>). Solos: LVwf – Latossolo Vermelho acriférrico; LVef – Latossolo Vermelho eutroférrico; LVA – Latossolo Vermelho Amarelo; MT – Chernossolo Argilúvico; GM - Gleissolo Melânico e RQ – Neossolo Quartzarênico.

_	$q_m \pmod{\mathrm{kg}^{-1}}$	$q_m (\mathrm{mg} \mathrm{m}^{-2})$	$q_m \ ({ m mmol \ kg^{-1}})$	K <sub>L</sub> (mL mg <sup>-1</sup> )
LVwf	722	0,011	6,42	0,13
LVef	1158	0,021	10,30	0,75
LVA	1071	0,35	9,53	0,24
MT	1296	0,023	11,53	0,99
GM	884	0,101	7,86	0,02
RQ	37	0,01	0,33	0,54

**Tabela 6 -** Capacidades de sorção de cádmio em solos em mg kg<sup>-1</sup>, mg m<sup>-2</sup> e mmol kg<sup>-1</sup>, e o parâmetro de afinidade de Langmuir ( $K_L$ ) em mL mg<sup>-1</sup>

Os valores do parâmetro de Langmuir (K<sub>L</sub>) são relacionados à afinidade de sorção de Cd em solos e ficaram entre 0,02 e 0,99 (Tabela 6), seguindo a seguinte ordem: GM < LVwf < LVA < RQ < LVef < MT. Os valores K<sub>L</sub> têm sido relacionados com metais especificamente sorvidos em superfícies de alta energia com baixas constantes de dissociação. Alternativamente, menores valores de K<sub>L</sub> são relacionados à sorção em superfícies de baixa energia com altas constantes de dissociação (ADHIKARI; SINGH, 2003; MA; RAO, 1997). Um valor de K<sub>L</sub> = 1 representa 50% de recobrimento dos sítios com o metal. No caso do GM, que teve K<sub>L</sub> = 0,02, este recobrimento é de 2% do total. O baixo valor da constante de Langmuir para GM expressa que a dessorção é mais rápida que a sorção, provavelmente devido ao pH<sub>água</sub> (3,9), que foi o mais baixo entre as amostras. Outro ponto importante é a diferença entre o pH<sub>água</sub> e o PESN, de apenas 0,6 unidade de pH, o que reflete menor número de sítios ativos com cargas negativas (SPARKS, 1995).

Os valores de K<sub>L</sub> para os Latossolos LVwf, LVA e LVef foram 0,13; 0,24 e 0,75, respectivamente. O maior valor de K<sub>L</sub> para o LVef foi atribuído, principalmente, ao mais alto teor de carbono orgânico e ao balanço negativo de cargas, como indicado pela diferença entre pH<sub>água</sub> e o PESN. O pH<sub>água</sub> maior que o PESN é indicativo de predominância de cargas negativas que podem sorver Cd. Em solos altamente intemperizados, tais como os Latossolos, óxidos com cargas variáveis são predominantes na fração argila. Assim, a diferença entre o PESN e o pH<sub>água</sub> é um importante parâmetro. Além disso, quanto maior a diferença, maior o número de cargas. Em situações de intemperismo extremas, tal como no LVwf, o oposto pode ocorrer e o pH<sub>água</sub> pode ser menor que o PESN (NAIDU et al., 1997; SPARKS, 1995). O RQ apresenta valor de K<sub>L</sub> intermediário (0,54) apesar dos baixos teores de C<sub>org</sub> e de argila. O MT teve K<sub>L</sub> = 0,99, o maior entre os solos estudados, favorecido pelos teores de matéria orgânica, argila e filossilicatos 2:1 na fração argila.

A amplitude nas estimativas de capacidade de sorção ( $q_m$ ) foi de 37 até 1296 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 6), seguindo a sequência: RQ < LVwf < GM < LVA < LVef < MT. Sorção específica e não específica de Cd ocorrem em grupos funcionais na superfície de compostos orgânicos e inorgânicos do solo. Nos filossilicatos, o íon Cd<sup>2+</sup> é sorvido eletrostaticamente como complexo de esfera externa nas cargas negativas permanentes na superfície da camada silicatada, e especificamente, como complexo de esfera interna, nas cargas variáveis das camadas com alumínio e nas bordas (LOGANATHAN et al., 2012). A Figura 5 ilustra essas diferentes interações do Cd no solo (Adaptada de LOGANATHAN et al., 2012).



**Figura 5 -** Complexos de esfera interna, externa e complexos aquosos da interação do Cd com o solo (Adaptada de LOGANATHAN et al., 2012)

Nos óxidos, que tem cargas variáveis, o Cd é sorvido por troca iônica nas hidroxilas ou nas cargas negativas das superfícies. A matéria orgânica sorve Cd nos grupos carboxílicos, fenólicos e aminas, formando complexos mono ou polidentados. Além disso, precipitação como carbonatos, hidróxidos, sulfatos e fosfatos também podem ocorrer (NAIDU et al., 1997).

O RQ teve o menor  $q_m$  (37 mg kg<sup>-1</sup>). O baixo teor de C<sub>org</sub> (6 g kg<sup>-1</sup>) e argila (3%) endossam o resultado. LVwf apresentou valor de  $q_m$  de 722 mg kg<sup>-1</sup>, mais baixo que os valores dos outros Latossolos, principalmente devido à baixa CTC, de 20 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Como o PESN é 0,4 unidade maior que o pH<sub>água</sub>, o número de cargas positivas é maior que o de cargas negativas. Assim, os sítios de sorção são representados principalmente pelas cargas negativas dos grupos orgânicos dissociados.

O valor de  $q_m$  para o GM foi de 884 mg kg<sup>-1</sup>, que tem 35 g kg<sup>-1</sup> de C<sub>org</sub>, o maior teor deste conjunto. Embora presentes em quantidade pronunciada, os sítios de sorção não estavam disponíveis em sua totalidade devido ao pH<sub>água</sub> de 3,9. O LVA apresentou  $q_m$  de 1071 mg kg<sup>-1</sup>. Neste solo o pH<sub>água</sub> estava 2,3 unidades maior que o PESN, a maior diferença entre os solos avaliados, demonstrando a predominância de cargas negativas, que favorecem a sorção, mesmo com os baixos teores de C<sub>org</sub> e argila, quando comparados aos outros solos. O valor de  $q_m$  para o LVef foi de 1158 mg kg<sup>-1</sup>, principalmente devido ao elevado teor de C<sub>org</sub> (30 g kg<sup>-1</sup>) e argila (65%). O MT, que teve o maior valor de  $q_m$  (1296 mg kg<sup>-1</sup>) destaca-se devido não somente pela proporção de argila e material orgânica, mas principalmente pela predominância de filossilicatos 2:1 na fração argila indicados por difratometria de raios-X. Valores de  $q_m$  para Cd de768 à 4316 mg kg<sup>-1</sup> em solos com carga variável da região tropical da Índia (RAMACHANDRAN; SOUZA, 1999), e valores de 143 à 1900 mg kg<sup>-1</sup> para solos da Espanha foram reportados (SERRANO et al., 2005) indicando que os valores têm magnitudes similares e também que variam amplamente entre os solos, embora eles tenham certas propriedades discrepantes.

A Tabela 7 apresenta os resultados para a avaliação termodinâmica dos resultados de sorção calculados pela Equação 4. Para os seis solos, a energia livre de Gibbs variou de -16,9 à -27,0 kJ mol<sup>-1</sup>. Os valores negativos indicam baixo nível de energia de interação, assim caracterizando as interações de Cd-solo como sorções físicas (ATKINS, 1994; SHEIKHHOSSEINI et al., 2014). Esses processos de sorção física são reversíveis, com cinética rápida e compostos especialmente de interações eletrostáticas sem troca ou compartilhamento de elétrons (ATKINS, 1994). Para os solos deste conjunto, a energia livre padrão de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) foi negativa, sendo que o solo com a maior capacidade de sorção (MT) teve o  $\Delta G^0$  mais negativo (-27,0 kJ mol<sup>-1</sup>). Valores menores ou mais negativos representam interações mais efetivas e favoráveis termodinamicamente. Os valores de  $\Delta G^0$  tiveram tendência parecida da capacidade de sorção, GM < LVwf < LVA < RQ < LVef < MT, com exceção do RQ e GM.

Solos	$\Delta G^0 (kJ mol^{-1})$
LVwf	-22,0
LVef	-26,3
LVA	-23,6
MT	-27,0
GM	-16,9
RQ	-25,6

**Tabela 7 -** Energia livre padrão de Gibbs para a interação entre o solo e o Cd.

Valores negativos entre -21 e -24 kJ mol<sup>-1</sup> foram relatados para energia livre padrão de Gibbs para sorção de Cd em solos da França (ROTH; MANCIER; FABRE, 2012) e da China, sendo que os solos da China apresentaram valores próximos de -20 kJ mol L<sup>-1</sup> para Zn também (XUE et al., 2009). Já em latossolos ácricos, a energia livre padrão de Gibbs foi positiva, de 3 até 11 kJ mol <sup>-1</sup> (DIAS et al., 2003).

#### 2.3.3. Extração sequencial

A Figura 6 apresenta os resultados da extração sequencial. As concentrações em cada fração foram calculadas em porcentagem para ajustar as diferenças nas quantidades sorvidas em cada solo. Duas concentrações de cada solo foram utilizadas para avaliar a interação do Cd com o solo: a menor concentração aplicada e uma concentração elevada, abaixo do valor de  $q_m$ . Considerando a quantidade sorvida em cada amostra, as recuperações ficaram entre 70 e 129 %, o que compreende o erro propagado, uma vez que os desvios padrão relativo na extração de cada fração foram menores de 10%.



**Figura 6** - Contribuição em porcentagem de cada fração do solo na sorção de Cd em solos com duas concentrações de Cd (abscissa) obtidas depois do ensaio de sorção. As frações representam as espécies de Cd que são solúveis ou fracamente trocáveis (F1), solúvel em ácido ou especificamente trocável (F2), ligado à matéria orgânica (F3), ligada aos óxidos (F4) e residual (F5). Solos: LVwf – Latossolo Vermelho acriférrico, LVef – Latossolo Vermelho eutroférrico, LVA – Latossolo Vermelho Amarelo, MT – Chernossolo Argilúvico, GM – Gleissolo Melânico e RQ – Neossolo Quartzarênico

A variação na concentração de Cd no ensaio de sorção não afetou (teste t,  $\alpha = 0,05$ ) a distribuição do Cd entre as frações do solo (Figura 6). A ocupação de sítios estáveis (alta afinidade) não predominou sobre aqueles com baixa afinidade, e os sítios de sorção específica e troca iônica foram ambos ocupados concomitantemente com o aumento da concentração de Cd adicionada, assim como relatado por Luo et al. (2011). Para todas as amostras de solo, de 87% até 98% do Cd permaneceu extraível nas frações 1 e 2 (F1 e F2), com mais de 51% do Cd extraído como solúvel ou fracamente trocável (F1), indicando que o Cd retido no ensaio de sorção é fracamente sorvido ou ligado à grupos dependentes do pH. De 2% até 9% do Cd foi extraído com a oxidação da matéria orgânica (F3). Com exceção do RQ, as porcentagens nesta fração têm correlação direta com o teor de C<sub>org</sub>. A avaliação das espécies ligada aos óxidos e residual (F4 e F5) ficou comprometida porque alguns resultados foram mais baixos que o limite de quantificação, indicando que a porção aderida a este componente é efetivamente baixa (menor que 4%).

A sorção de Cd seguida de extração sequencial foi avaliada por Li et al. (2006) em amostras de sedimento e apresentou uma adequada abordagem para retenção de Pb e Cd em recobrimento de superfícies naturais, indicando que a adsorção do Cd é menor e é menos retido do que o Pb. Morera et al. (2001) avaliaram a sorção e distribuição do Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em solos de regiões temperadas e foi reportada significativa contribuição de adsorção em carbonatos.

Segundo a International Union Of Pure And Applied Chemistry (IUPAC, 2002), as formas disponíveis dos EPT são aquelas que são facilmente assimiláveis pelos organismos vivos. Relacionando à disponibilidade com extração sequencial, os elementos extraídos da fração solúvel tem alta disponibilidade (KABATA-PENDIAS, 2010). Por outro lado, a disponibilidade é moderada nas frações trocável e solúvel em ácido. Assim, essas duas frações têm potencial considerável de liberação do metal para a solução do solo e devem ser consideradas como disponíveis. As frações ligada à matéria orgânica e aos óxidos e a residual tem disponibilidades baixa e muito baixa, respectivamente, e devem ser consideradas indisponíveis (KABATA-PENDIAS, 2010).

Comparando os resultados de dessorção na extração sequencial com aqueles da sorção de Cd, a contribuição relativa das espécies solúveis e fracamente trocáveis (F1) é mais baixa em solos com as capacidades de sorção mais altas (MT e LVef). Esta é uma indicação de que estes solos têm mais sítios disponíveis para sorver Cd em comparação do que os solos com menores capacidades de sorção, e isso reflete a composição orgânica e mineral dos solos estudados, uma vez que estes são a origem dos sítios de sorção. O teor de Cd extraído das

frações 1 e 2 foram descritos como compostos solúveis na solução do solo ou sorvidos não especificamente por interação eletrostática, portanto trocáveis por outros cátions (LOGANATHAN et al., 2012).

He et al. (2005) avaliaram a sorção e dessorção de Cd em dois solos com cargas variáveis e observaram que aproximadamente metade do Cd sorvido foi removido com solução de NaNO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>, indicando a predominância de Cd solúvel, equivalente a fração F1 deste trabalho, que extraiu 51% do Cd sorvido. Assim, embora sorção seja um importante parâmetro para entender mecanismos, este ensaio acessa predominantemente espécies biodisponíveis, compostas pelas frações 1 e 2 (KABATA-PENDIAS, 2004).

O grau de intemperismo não influenciou diretamente os resultados. Solos com predomínio de cargas variáveis e mais intemperizados (LVwf, LVef e LVA) tiveram seus parâmetros de sorção e dessorção intercalados com os resultados dos solos menos intemperizados (GM, MT e RQ). Portanto, os resultados são mais consistentes com os atributos dos solos do que com a classificação que é dada considerando as propriedades ao longo do perfil do solo, principalmente no horizonte diagnóstico.

## 2.4. Conclusões

O modelo de Langmuir foi apropriado para obtenção dos resultados de sorção de Cd nos solos avaliados, com uma ampla faixa de estimativas de capacidades de sorção, de 37 até 1296 mg kg<sup>-1</sup>. A energia livre padrão de Gibbs foram variadas de valores de -16,9 até -27,0 kJ mol<sup>-1</sup>, indicando sorção de caráter fraco e reversível, resultando na predominância de formas disponíveis em mais de 90% do Cd sorvido.

O cádmio presente no solo apresenta potencial risco de adversidades ecológicas e ambientais, devido à possibilidade de ser absorvido por organismos vivos e de interagir com processos geoquímicos, independentemente do tipo de solo e da capacidade de sorção.

#### Referências

ADHIKARI, T.; SINGH, M. V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. **Geoderma**, Amsterdam, v. 114, n. 1–2, p. 81–92, 2003.

AHNSTROM, Z. S.; PARKER, D. R. Development and Assessment of a Sequential Extraction Procedure for the Fractionation of Soil Cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, n. 3, p. 1650–1658, 1999.

ALVES, M. E.; LAVORENTI, A. Point of zero salt effect: relationships with Clay Mineralogy of representative Soils of the Sao Paulo State, Brazil. **Pedosphere**, Beijing, v. 15, n. 5, p. 545–553, 2005.

ATKINS, P. W. Physical-chemistry. Oxford: Oxford University Press, 1994. 1031 p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CAMARGO, O. A. et al. Métodos de análise químia, mineralógicas e físicas de solos do Instituto Agronômicos de Campinas. Campinas: IAC, 2009. 77 p. (Boletim, 106).

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

DU, X.; RATE, A. W.; GEE, M. A. M. Redistribution and mobilization of titanium, zirconium and thorium in an intensely weathered lateritic profile in Western Australia. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 330–331, p. 101–115, 2012.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.

GARRIDO, J. J. et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 113, p. 135-144, 2001.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: DANE, J. H.; TOOP, G. C. (Ed.). **Methods of soils analysis**: Part 1 - Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p. 398-411.

GILLMAN, G. P. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. **Australian Journal of Soil Research**, Lismore, v. 17, p. 129–139, 1979.

GUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of metal ions by clays and inorganic solids. **Royal Society of Chemistry Advances**, Cambridge, v. 4, n. 54, p. 28537-28586, 2014.

HALL, G. E. M. et al. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 56, n. 1, p. 59–78, 1996.

HE, Z. L. et al. Adsorption-desorption characteristics of cadmium in variable charge soils. **Journal of Environmental Science and Health. Part A,** New York, v. 40, n. 4, p. 805–822, 2005.

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, Stuttgart, v. 19, n. 2–3, p. 125–140, 2005.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **"Heavy metals"-** a meaningless term? Durham: IUPAC, 2002. 14 p.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, n. 2–4, p. 143–149, 2004.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 2010. 548 p.

LI, Y. et al. Study on fractions of adsorbed Pb and Cd onto natural surface coatings. **Chemosphere**, Oxford, v. 62, n. 10, p. 1709–1717, 2006.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, DC, v. 54, n. 7, p. 1981–1985, 2009.

LOGANATHAN, P. et al. Cadmium sorption and desorption in soils: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 42, n. 5, p. 489–533, 2012.

LUO, L. et al. New insights into the sorption mechanism of cadmium on red mud. **Environmental Pollution**, Barking, v. 159, n. 5, p. 1108–1113, 2011.

MA, L. Q.; RAO, G. N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 1, p. 259–264, 1997.

MILONJIC, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Beograd, v. 72, n. 12, p. 1363–1367, 2007.

MORERA, M. et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 113, n. 2, p. 135–144, 2001.

NAIDU, R. et al. Cadmium sorption and transport in variable charged soils: a review **Journal** of Environmental Quality, Madison, v. 26, p. 602–617, 1997.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SPARKS, D. L. et al. (Ed.). **Methods of soil analysis**: Part 3 - Chemical methods. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 961-1010.

NOGUEIROL, R. C. et al. Sequential extraction and availability of copper in Cu fungicideamended vineyard soils from Southern Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 181, n. 1–3, p. 931–937, 2010.

RAMACHANDRAN, V.; SOUZA, T. J. D. Adsorption of cadmium by indian soils. Water, Air and Soil Pollution, Dordrecht, v. 111, p. 225-234, 1999.

RAURET, G. et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 1, n. 3, p. 57–61, 1999.

ROTH, E.; MANCIER, V.; FABRE, B. Adsorption of cadmium on different granulometric soil fractions: Influence of organic matter and temperature. **Geoderma**, Amsterdam, v. 189–190, p. 133–143, 2012.

SERRANO, S. et al. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. **Geoderma**, Amsterdam, v. 124, n. 1–2, p. 91–104, 2005.

SHEIKHHOSSEINI, A. et al. Kinetics and thermodynamics of nickel sorption to calcium-palygorskite and calcium-sepiolite: a batch study. **Geoderma**, Amsterdam, v. 217–218, p. 111–117, 2014.

SILVEIRA, M. L. et al. Heavy metal sequential extraction methods - a modification for tropical soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 64, n. 11, p. 1929–1938, 2006.

SKOOG, D. A. et al. Fundamentos de química analítica. São Paulo: Thomson, 2005. 374 p.

SPARKS, D. L. Environmental soil chemistry. San Diego: Academic Press, 1995. 352 p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 4, p. 2671-2682, 2016.

USEPA. **Method 3050B** - Acid digestion of sediments, sludges, and soils: SW-846. Washington, DC: USEPA, 1996a. 12 p.

USEPA. **Method 3052** - Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices: SW-849. Washington, DC: USEPA, 1996b. 20 p.

USEPA. **Method 3051a -** Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils: SW-846. Washington, DC: USEPA, 2007. 30 p.

XUE, W.-B. et al. A new competitive adsorption isothermal model of heavy metals in soils. **Pedosphere**, Beijing, v. 19, n. 2, p. 251–257, 2009.

# 3. ESPECIAÇÃO TEMPORAL DE CÁDMIO EM SOLOS TROPICAIS

#### Resumo

A especiação química do cádmio no solo determina sua mobilidade e potencial toxicidade no ambiente. Nosso objetivo foi comparar alterações temporais na especiação de Cd incubado em amostras de seis solos brasileiros com variadas capacidades de sorção de Cd. A análise de absorção de raios-X próximo à estrutura da borda (XANES – *X-ray absorption near edge structure*) detectou alterações na especiação em curto prazo após incubação com 500 mg kg<sup>-1</sup> por 0,5 e 6 h, e o fracionamento químico avaliou alterações no Cd extraível após incubação com 10 mg kg<sup>-1</sup> Cd por até 4 meses. Os ajustes dos espectros de XANES tipicamente mostraram alterações na especiação <25% entre 0,5 e 6 h de incubação, e o fracionamento químico mostrou alterações temporais (p <0,05) no Cd extraível ao longo do tempo em duas amostras.

## Abstract

Chemical speciation of soil cadmium dictates its mobility and potential toxicity in the environment. Our objective was to compare temporal changes in speciation of Cd reacted with samples from six Brazilian soils with varying Cd sorption capacities. Cadmium L<sub>III</sub>-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) analysis determined short-term changes in speciation after reaction with 500 mg kg<sup>-1</sup> Cd for 0.5 and 6 h, and chemical fractionation evaluated changes in Cd extractability after reaction with 10 mg kg<sup>-1</sup> Cd for up to 4 months. XANES fits typically showed <25% change in speciation between 0.5 and 6 h of reaction, and chemical fractionation showed (p <0.05) temporal changes in Cd extractability over time in two samples.

# 3.1. Introducão

A identificação de espécies químicas da fase sólida de contaminantes nos solos é útil para prever fatores ambientais que atenuam a mobilidade e a potencial toxicidade destes elementos. Para muitos contaminantes, a atenuação natural ocorre em solos devido à transformação de espécies químicas mais móveis para espécies menos móveis, o que depende de propriedades do contaminante e do solo. Dados sobre a cinética de interações entre Cd e o solo podem fornecer uma base para a avaliação dos riscos ambientais baseados em projeções de mobilidade de curto e longo prazo.

A cinética do Cd ligado aos sólidos do solo é conhecida por ocorrer em duas etapas: uma sorção rápida que pode ser concluída em poucos minutos, e uma transformação mais lenta para formas mais estáveis que pode continuar por dias ou anos (HE et al., 2005; LOGANATHAN et al., 2012). A sorção máxima de Cd é alcançada dentro de 2 a 7 h em componentes modelo de sorventes do solo, tais como goethita, leonardita e gibbsita, (JAISWAL et al., 2013; LAO et al., 2005; WEERASOORIYA; WIJESEKARA; BANDARA, 2002). O período de incubação ou o envelhecimento tem efeito significativo na especiação e disponibilidade de Cd (LIANG et al., 2016; LU et al., 2009; TANG et al., 2006). Por isso, informações sobre as mudanças na especiação do Cd em solos ao longo do tempo tem potencial de fornecer compreensão sobre atenuação natural em solos contaminados com Cd.

Uma técnica que tem sido utilizada para especiação de contaminantes metálicos em solos é a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), a qual fornece análise não destrutiva, direta e elementar da especiação em fase sólida com mínimo preparo de amostra. A fonte de raios-X é a luz sincrotron, que é a radiação eletromagnética emitida quando elétrons que viajam perto da velocidade da luz são forçados a mudar de direção por um campo magnético. Fótons de raios-X são absorvidos quando a energia que atinge a amostra é aproximadamente igual à energia das ligações eletrônicas do átomo do elemento de interesse (CALVIN, 2013; LOMBI; SUSINI, 2009). A absorção e fluorescência de raios-X envolvem energia específica do raios-X incidente e da fluorescência emitida, o que indica a configuração eletrônica de cada átomo, permitindo determinar elementos e a transição eletrônica correspondente. Além disso, a forma do espectro após a borda de absorção específica do elemento permite modelagem para identificação do ambiente químico ou especiação (CALVIN, 2013; LOMBI; SUSINI, 2009). A técnica XAS inclui as espectroscopias de estrutura fina de absorção de raios-X (EXAFS - *X-ray absorption fine-structure spectroscopy*) e de absorção de raios-X próximo à estrutura da borda (XANES – *X-ray absorption near edge structure*).

A técnica EXAFS na borda K do Cd (26711 eV) foi utilizada para determinar os ambientes de coordenação molecular locais de Cd sorvido em caulinita (GRÄFE; SINGH; BALASUBRAMANIAN, 2007) e em apatita (SERY; MANCEAU; GREAVES, 1996). Energias da borda L do Cd (3538 a 4018 eV) foram utilizadas para XANES de compostos puros de Cd e de Cd em amostras de solo em concentrações entre 1028 e 35000 mg kg<sup>-1</sup> Cd (DEMCHENKO et al., 2010; LUO et al., 2011; PICKERING et al., 1999; SIEBERS; KRUSE; LEINWEBER, 2013). Um problema com XANES na borda L<sub>III</sub> do Cd (3538 eV) em amostras ambientais é interferência de potássio, que é amplamente difuso na natureza e tem sua borda K em 3608 eV (SIEBERS et al., 2012).

Outro procedimento para análise de especiação é o fracionamento químico, ou seja, a extração sequencial, que operacionalmente define compartimentos de metais em amostras de solo. As limitações do fracionamento químico incluem a falta de especificidade química comparada com análises espectroscópicas, e o potencial de mudar a espécie original do solo, ou seja, produzir artefatos no processo das extrações (BACON; DAVIDSON, 2008; RAPIN et al., 1986; TIPPING et al., 1985; WALLMANN et al., 1993). Apesar de estes problemas tornarem difícil compreender as diferenças em compartimentos do metal entre amostras de solo, o fracionamento químico ainda é útil para a indicação de alterações para as amostras de um determinado solo exposto à incubação durante diferentes períodos de tempo. O fracionamento químico pode também ser empregado em solos com concentrações mais baixas de Cd ( $\leq$ 5 mg kg<sup>-1</sup> Cd) (BACON; DAVIDSON, 2008) do que as concentrações normalmente utilizadas em estudos de espectroscopia de absorção raios-X ( $\geq$ 1028 mg kg<sup>-1</sup> de Cd) (SIEBERS; KRUSE; LEINWEBER, 2013).

O objetivo neste estudo foi determinar mudanças temporais na especiação e no Cd extraível em relação às propriedades dos solos tropicais incubados com Cd. Foi utilizada a espectroscopia XANES na borda L<sub>III</sub> do Cd para determinar mudanças num curto prazo (horas) na especiação do Cd aplicado em uma concentração mais elevada, e o fracionamento químico para avaliar mudanças no Cd extraível em incubações de curto e longo prazo (horas a meses) após adição de Cd em baixa concentração.

# 3.2. Material e Métodos

## 3.2.1. Caracterização das amostras de solo

Amostras de Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf), Latossolo Vermelho eutroférrico (LVef), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), Chernossolo Argilúvico (MT), Gleissolo Melânico (GM) e Neossolo Quartzarênico (RQ) representam variadas características de mineralogia e materiais de origem. A descrição das metodologias utilizadas para a análise dos atributos deste conjunto de solos, incluindo a capacidade de sorção de Cd, foi apresentada no item 2.2.1 (página 28).

#### 3.2.2. Análise de XANES na borda LIII do cádmio

Para os experimentos de curto prazo, as amostras de solo foram incubadas durante 0,5 a 6 h em frascos de plástico de 2 mL após mistura com 500 mg kg<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup> preparado a partir de solução de CdCl<sub>2</sub> e mantida a um conteúdo volumétrico de água entre 70 e 100% (v /v) correspondente ao máximo capacidade de retenção de água de cada solo EMBRAPA, 1997). As amostras foram, em seguida, secas sob vácuo a 40 °C (SpeedVac, Thermo Scientific), e homogeneizou-se por mistura mecânica. Padrões de Cd sorvido em goethita (Cd-goethita), gibbsita (Cd-gibbsita), leonardita (Cd-leonardita), montmorillonita (Cd-montmorillonita), hematita (Cd-hematita) e de caulinita (Cd-caulinita) foram preparados usando um procedimento de incubação semelhante, mas mantidos úmidos (1 mL de solução de 500 mg L<sup>-1</sup> preparada a partir de CdCl<sub>2</sub> por g de sorvente) durante 24 h antes da secagem. Capacidades de sorção de Cd destes minerais e leonardita estão na faixa de 3000 mg kg<sup>-1</sup> para goethita (ANGOVE; WELLS; JOHNSON, 1999), até 3900 mg kg<sup>-1</sup> para gibbsita (WEERASOORIYA; WIJESEKARA; BANDARA, 2002), 50500 mg kg<sup>-1</sup> para leonardita (LAO et al., 2005), 28 mg kg<sup>-1</sup> para montmorillonita (RAO et al., 2006), 244 mg kg<sup>-1</sup> para hematita (SINGH et al., 1998) e 1000 mg kg<sup>-1</sup> para caulinita (HIZAL; APAK, 2006). Padrões de CdCl<sub>2</sub>, Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e CdS em pó foram diluídos com sacarose para concentração final de 500 mg kg<sup>-1</sup> Cd.

Dados de espectroscopia de XANES foram coletados sob vácuo na linha de luz de raios-X moles (DA-SXS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando um monocromador de Si(111) calibrado com folha de Ag e fendas verticais e horizontais de 0,5 e 40 mm. As amostras foram montadas como filmes finos em fita dupla face de carbono num suporte de amostras e colocado na câmara de alto vácuo. Os espectros de XANES na borda  $L_{III}$  do Cd (3538 eV) foram coletados no modo de fluorescência usando um detector multicanal de

Si (AMPTEK XR-100 SDD). A energia variou de 3500 a 3620 eV e os intervalos foram de 1 eV (de 3500 até 3530 eV), 0,2 eV (de 3530,2 até 3575 eV), 1 eV (de 3576 até 3600 eV) e 3 eV (de 3601 até 3620 eV). Três a dez espectros foram coletados e combinados para reduzir o ruído.

A análise de dados de XANES, incluindo o ajuste de combinação linear (LCF – *linear combination fitting*), foi realizada utilizando o programa Athena (RAVEL; NEWVILLE, 2005). A energia de referência da borda ( $E_0$ ) foi fixada no máximo da primeira derivada do espectro. Nas as amostras e padrões contendo potássio, a região espectral acima de 3575 eV sofreu interferência do sinal de fluorescência forte na borda K do potássio em 3608 eV. Comparando a normalização em diferentes faixas em espectros de amostras contendo potássio com os de padrões livres de potássio normalizados convencionalmente através de uma faixa de energia acima da borda (KELLY; HESTERBERG; RAVEL, 2008), nós finalmente normalizamos todos os espectros em uma média do sinal de fluorescência calculada através de um intervalo de 1 eV no topo de cada espectro (com base na primeira derivada), que estava dentro da região de energia entre 3558 e 3563 eV.

O LCF dos espectros das amostras de solo foi feito utilizando duas abordagens. Primeiramente, foi feito o ajuste com todas as combinações possíveis de todos os nove padrões, com um máximo de quatro padrões por ajuste e nenhum deslocamento de energia (*no*  $E_0$  *shift*) para identificar os padrões que estavam presentes nos melhores ajustes em todas as amostras de solo, utilizando como critério os menores resíduos. A segunda abordagem foi descrita por Manceau et al. (2012) (MANCEAU; MARCUS; GRANGEON, 2012), em que o espectro de cada amostra de solo foi ajustado várias vezes com todos os padrões simultaneamente (sem deslocamento de energia), eliminando sequencialmente o padrão que produzisse a fração mais negativa em cada ajuste até chegar na seleção final dos padrões de melhor ajuste. Estas duas abordagens levaram a uma seleção de quatro padrões de CdCl<sub>2</sub> e Cd sorvido em leonardita, goethita, e gibbsita, que foram usadas nos ajustes finais. O padrão de Cd sorvido em montmorillonita também foi incluído no ajuste final para o espectro da amostra MT, em que foi identificado por DRX filossilicato do tipo 2:1 por difratrometria de raios-X.

Para o ajuste semifinal com o subconjunto de quatro (ou cinco para o MT) padrões, um deslocamento de energia de  $\leq 0,5$  eV foi permitido para cada padrão. Padrões que resultaram frações <0,1 (10%) foram eliminados para ajuste final que incluiu dois a quatro padrões. As frações foram renormalizadas para uma soma de 1.

#### 3.2.3. Extração sequencial

Os solos foram incubados à temperatura ambiente durante 0,5; 1; 2 e 6 h, 1; 2; 7 e 14 dias e 1; 2; 3 e 4 meses (12 pontos) após a adição de 10 mg kg<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> na forma de solução 500 mg L<sup>-1</sup> de CdCl<sub>2</sub>. Os solos foram mantidos com conteúdo volumétrico de água correspondente à máxima capacidade de retenção de água, tal como acima (EMBRAPA, 1997).

A Figura 7 mostra as colunas de incubação e o acondicionamento das colunas em que, para proteção, foi colocada uma ponteira como tampa sem fixação, e isso permitiu trocas gasosas. As 216 colunas foram montadas e identificadas por período de incubação e tipo de solo. A pesagem do solo foi feita diretamente na coluna, para minimizar perdas na transferência. Especificações das colunas foram relatadas na seção 5.2.1.





O fracionamento químico seguiu o procedimento proposto pela *Standards, Measurements and Testing Programme of the European Commission* - o BCR em três etapas de extração sequencial (RAURET et al., 1999). A primeira etapa (S1) com ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup> visa extrair tanto Cd trocável quanto solúvel em ácido fraco. A segunda etapa (S2) foi realizada com cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L<sup>-1</sup>, que é um agente redutor. A terceira etapa (S3) consistiu de adições sucessivas de peróxido de hidrogênio 30% (pH 2-3) sob aquecimento a 90 °C e ressuspensão da amostra final em acetato de amônio 1 mol L<sup>-1</sup>. A concentração de cádmio nos extratos foi medida por espectrometria de absorção atômica com chama com um limite de quantificação de 12  $\mu$ g L<sup>-1</sup>.

Após o período de incubação, o solo foi transferido para frascos de centrífuga de 50 mL com auxílio da solução extratora da primeira etapa (CH<sub>3</sub>COOH 0,11 mol L<sup>-1</sup>) para prosseguimento da extração em batelada. Não foram alteradas as proporções solo:solução em

relação ao proposto por Rauret et al. (1999), e utilizou-se 0,4 g de solo, 16 mL da solução de  $CH_3COOH 0,11 \text{ mol } L^{-1}$  e, em seguida, 16 mL da solução  $NH_2OH \cdot \text{ HCl } 0,5 \text{ mol } L^{-1}$ . Na terceira etapa, as alíquotas de  $H_2O_2$  foram de 4 mL e a ressuspensão foi feita em 20 mL de solução de acetato de amônio 1 mol  $L^{-1}$ . A quantificação de cádmio foi feita como descrito na seção 2.2.4 (página 32).

Sob a hipótese de que a quantidade de Cd extraível em cada fração mudou com o tempo, tendências temporais na porcentagem de Cd extraível na etapa 1 (S1) ao longo dos 12 períodos de incubação foram avaliados por meio de regressão linear. Além disso, a correlação de Pearson foi aplicada aos resultados da análise de LCF dos espectros de XANES na borda  $L_{III}$  do Cd, de fracionamento químico e de atributos do solo usando níveis de confiança de 95 e 99%.

## 3.3. Resultados e Discussão

## 3.3.1. Caracterização das amostras de solo

Dados de caracterização dos solos já foram apresentados no item 2.3.1 e 2.3.2 nas Tabelas 5 e 6 das páginas 34 e 35. Esses dados foram utilizados para discussão e para respaldar análises estatísticas com o conjunto de dados apresetados nesta seção.

As capacidades de sorção foram pelo menos 1,4 vez maior do que o Cd adicionado, que foi 500 mg kg<sup>-1</sup> para o experimento de XANES na borda L<sub>III</sub> do Cd, exceto para RQ para o qual o Cd adicionado foi 13 vezes acima da sua capacidade de sorção. Para o experimento de fracionamento químico a adição de Cd de 10 mg kg<sup>-1</sup> foi entre 1 e 27% das capacidades de sorção de Cd das amostras. A capacidade de sorção de Cd só foi significativamente correlacionada (r = 0.84; p <0.05) com Fe extraível em oxalato, sugerindo que óxidos de Fe pouco cristalinos foram importante sorvente para Cd no solo (Apêndice B, página 105). Apesar de não ser estatisticamente significativa, a capacidade de sorção de Cd também mostrou coeficientes de correlação >0,5 com teores de carbono orgânico (0,72), CTC (0,62), Si extraível em NaOH (0,62) e Al extraível em oxalato (0,55) – Apêndice B, página 105. As capacidades de troca catiônica medida próximo do pH nativo do solo foram de 3 a 130 vezes maiores do que a capacidade de sorção de Cd medidos dentro de 0,6 unidade de pH do solo de 3,9 a 6,2. Para medições de sorção, as amostras de solo não estavam saturadas com um único cátion como em medições CTC, de modo que cátions de macroelementos competiram com Cd em sítios de sorção e talvez complexos aquosos, como CdCl<sup>+</sup>, o que pode ter contribuído nos valores de CTC que excederam a capacidade de sorção de Cd.

## 3.3.2. XANES na borda LIII do cádmio

Os espectros de XANES na borda  $L_{III}$  do Cd dos padrões apresentaram características semelhantes, com os espectros dos sais [CdCl<sub>2</sub>, Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e CdS] sendo bem diferentes dos espectros de Cd sorvido (Figura 8). O padrão de CdS não apresentou pico de pré-borda a 3535 eV que é característico de coordenação de Cd-O ou Cd-N (PICKERING et al., 1999; SIEBERS et al., 2012), mas teve um pico único perto de 3538 eV. Ambos padrões de Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e CdCl<sub>2</sub> tiveram características espectrais semelhantes com diferenças sutis na forma entre 3540 e 3565 eV. Padrões de Cd sorvido em leonardita e vários minerais geralmente mostraram um pico préborda mais amplos ou menos distintos do que o Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e o CdCl<sub>2</sub>, e picos menos proeminentes entre 3545 e 3550 eV. Os espectros para estes padrões de Cd sorvido apresentaram apenas diferenças sutis na forma do pico pré-borda e região da borda (Figura 8).



**Figura 8 -** Espectros de XANES na borda L<sub>III</sub> do Cd dos padrões usados para ajuste de combinação linear dos espectros de Cd nas amostras de solo. As linhas verticais são guias visuais para comparar as características espectrais.

Os espectros de XANES na borda L<sub>III</sub> do Cd das amostras de solo e um resumo dos resultados de ajuste de combinação linear são mostrados na Figura 9. Os espectros das amostras de solo incubadas durante 0,5 ou 6 h exibiram características semelhantes às dos padrões sorvidos (Figura 8), com uma pré-borda em 3535 eV e características não distintas entre 3545 e 3550 eV. Os espectros de solo foram mais bem ajustados com várias combinações de Cd

sorvido em leonardita, gibbsita, goethita, CdCl<sub>2</sub>; e incluiu o padrão de Cd sorvido em montmorillonita para o MT, em que foi identificado filossilicato 2:1 (Figura 9, Tabela 8). Resíduos (*R-factors* calculados no software Athena) (RAVEL; NEWVILLE, 2005) foram entre 0,0006 e 0,0019, e a soma das frações dos padrões (em porcentagem) variou de 98 a 101% (Tabela 8) e foram renormalizados para somar 100%.

A extensão das alterações temporais na especiação de Cd entre 0,5 e 6 h de incubação variou entre amostras de solo. O LVef não mostrou diferenças nos resultados de LCF (dentro das incertezas), o MT e o RQ tiveram <20% de mudança nas proporções dos mesmos padrões; e as outras três amostras de solo mostraram até 40% alterações nas proporções de diferentes padrões no ajuste, principalmente devido a alterações na proporção de CdCl<sub>2</sub> (Figura 9, Tabela 8). Cádmio (II) sorvido em leonardita, que representa Cd ligado com a matéria orgânica do solo, foi o único padrão incluído nos melhores ajustes para todas as amostras e foi o padrão dominante em nove dos doze ajustes (Figura 9 e Tabela 8).

A presença de  $CdCl_2$  no ajuste linear em pelo menos um tratamento das amostras de LVwf, LVA, GM e RQ foi provavelmente devido à precipitação durante a secagem após incubação do Cd com o cloreto (Cl<sup>-</sup>) dissolvido da solução usada para tratamento das amostras. Dado que a solubilidade do sal de CdCl<sub>2</sub> (7,3 x 10<sup>5</sup> mg L<sup>-1</sup>) é 1460 vezes maior do que a concentração da solução de tratamento usada nesse experimento, 500 mg L<sup>-1</sup>, não seria provável a precipitação significativa de CdCl<sub>2</sub> a partir de algum de Cl<sup>-</sup> residual na amostra úmida.

Solos	Período de incubação (h)	CdCl <sub>2</sub>	Cd- goethita	Cd- gibbsita	Cd- leonardita	Cd- montmorillonita	<b>Resíduo</b> ††
	% Cd ± incerteza						
LVwf	0,5	$11 \pm 3$	$27 \pm 7$	-	$62 \pm 6$	-	0.0019
	6	-	$34 \pm 8$	$23 \pm 6$	$44 \pm 6$	-	0.0016
LVef	0,5	-	-	$26 \pm 3$	$74 \pm 3$	-	0.0007
	6	-	-	$22 \pm 3$	$78 \pm 3$	-	0.0006
LVA	0,5	$12 \pm 3$	$13 \pm 8$	-	$75 \pm 6$	-	0.0018
	6	-	-	$37 \pm 4$	$63 \pm 4$	-	0.0016
MT	0,5	-	$16 \pm 5$	-	$59 \pm 4$	$25 \pm 4$	0.0006
	6	-	$20 \pm 6$	-	$66 \pm 3$	$14 \pm 5$	0.0007
GM	0,5	-	-	$33 \pm 3$	$67 \pm 3$	-	0.0011
	6	$22 \pm 3$	-	$23 \pm 7$	$55 \pm 4$	-	0.0011
RQ	0,5	$31 \pm 4$	$24 \pm 8$	$18 \pm 8$	$26 \pm 6$	-	0.0015
	6	$35 \pm 4$	$10 \pm 6$	$36 \pm 5$	$19 \pm 6$	-	0.0012

Tabela 8 - Resultados de ajuste de combinação linear (LCF - linear combination fitting) com as frações em porcentagem dos padrões de compostos de Cd que resultaram no melhor ajuste para os solos contaminados com Cd. †

† As frações somaram de 98-101% para todos os ajustes, e foram renormalizados para soma de 100%. †† Resíduos =  $\Sigma((ado-ajuste)^2) / \Sigma(ado^2)$ 



**Figura 9** - Ajuste de combinação linear dos espectros de XANES na borda  $L_{III}$  do Cd (pontos) para as seis amostras de solo tratadas com 500 mg kg<sup>-1</sup> Cd e incubadas por 0,5 ou 6 h. Os dados estão sobrepostos com os ajustes de combinação linear (linhas). Os gráficos de barras inseridos refletem as frações dos padrões que resultaram nos melhores ajustes para os dados, conforme reportado na Tabela 8.

A maior proporção de CdCl<sub>2</sub> no LCF dos espectros de XANES foi encontrado para o RQ, e manteve-se constante a  $31 \pm 4$  e  $35 \pm 4\%$  para as amostras de 0,5 e 6 h (Figura 9, Tabela 8). Dado que o Cd foi adicionado em um excesso de 13 vezes a esta amostra de solo, a persistência de CdCl<sub>2</sub> indicado por LCF é consistente com o Cd permanecendo dissolvido até que a amostra foi seca. Para o LVwf e LVA, uma aparente perda de CdCl<sub>2</sub> entre 0,5 e 6 horas de incubação (Figura 9, Tabela 8) sugere que o Cd dissolvido continuou a sorver ao longo deste período de tempo, por exemplo, em óxidos de Fe ou Al de acordo com os ajustes. Embora não possamos explicar por que o ajuste da amostra de GM mostrou uma maior fração de CdCl<sub>2</sub> após incubação mais longa (0 e 22% para 0,5 e 6 h, respectivamente), essa amostra possui uma característica única de pH<sub>água</sub><4 em comparação com as outras amostras em que pH<sub>água</sub>>5. É possível que a sorção rápida de Cd foi seguida por um processo de equilíbrio em que prótons inicialmente livres dessorveram algum Cd. Foi observado que a sorção de Cd em géis recémpreparados de óxido de Fe e Al foi mínima em pH<5 (KINNIBURGH; JACKSON; SYERS,

1976), e a maior fração de CdCl<sub>2</sub> indicado por XANES após 6 h de incubação correspondeu a um decréscimo em Cd-gibbsita no ajuste. Para a amostra MT, que continha filossilicato 2:1 de alta atividade, o padrão para Cd-montmorillonita foi incluído nos ajustes de XANES com 14-25% do total de Cd (Figura 9, Tabela 8).

## 3.3.3. Fracionamento químico

O procedimento de fracionamento químico, BCR de três etapas que visa extração de formas disponíveis de metais (RAURET et al., 1999), extraiu todo Cd adicionado (103-111%, renormalizado para 100%) nas duas primeiras etapas que compreenderam ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup> (S1), seguido de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L<sup>-1</sup> (S2) - Figura 10. Cd extraível no terceiro passo de extração (S3) com peróxido de hidrogênio e acetato de amônio 1 mol L<sup>-1</sup> ficou abaixo do limite de quantificação. Cádmio extraível na S1 e S2 não mostrou tendência com o tempo entre 0,5 h e 4 meses para as amostras de solo de LVwf, LVA, GM e RQ. No LVwf e no RQ, 100% do Cd adicionado foi extraível com a solução de ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup> (S1) - Figura 10. Para as amostras de LVA e GM, <25% do total de Cd foi extraído com cloridrato de hidroxilamina (S2) após vários períodos de incubação. Em contraste, entre 25 e 75% de Cd foi extraído em S2 para as amostras de solo LVef e MT (Figura 10). Coeficientes de regressão linear entre Cd extraível na S1 e tempo de incubação foram r = 0,45 (p = 0,01) no LVef e r = 0,36 (p = 0,04) no MT.



**Figura 10** - Proporções de Cd extraído nas duas primeiras etapas (S1 e S2) do fracionamento químico sequencial de várias amostras de solo após incubação com 10 mg kg<sup>-1</sup> de Cd por 12 períodos: 0,5; 1; 2 e 6 horas, 1, 2, 7 e 14 dias e 1, 2, 3 e 4 meses. A extração da etapa 1 (S1) foi feita com solução de ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup>, e a etapa 2 (S2) utilizou cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Cádmio na terceira etapa de extração (peróxido de hidrogênio/ acetato de amônio 1 mol L<sup>-1</sup>) ficou abaixo do limite de quantificação para todas as amostras.

## 3.3.4. Especiação em relação as propriedades do solo

A significância ( $p \le 0.05$  ou  $p \le 0.01$ ) de correlações de Pearson foi avaliada entre as propriedades do solo (Apêndice B, página 105) e especiação química com base na análise LCF de XANES na borda L<sub>III</sub> do Cd (Tabela 8) ou Cd extraível (Figura 10), usando médias entre todos os tempos de incubação (Apêndice B, página 105). A fração de CdCl<sub>2</sub> obtida pelo ajuste aos espectros de XANES foi negativamente correlacionada com a capacidade de sorção de Cd (r = -0.95; p < 0.01). A correlação positiva entre o ajuste dos espectros de XANES com o padrão

de Cd-leonardita e a capacidade de sorção de Cd (r = 0,94; p <0,01), juntamente com a predominância do padrão de Cd-leonardita em todos os ajustes (Tabela 8), forneceu evidência de que o particionamento de Cd em matéria orgânica foi um significativo mecanismo de retenção de Cd nestas amostras de solo. A fração de Cd ajustado como Cd-gibbsita foi negativamente correlacionado com Fe extraível em oxalato (r = -0,83; p <0,05), sugerindo que, quando o teor de óxido de Fe fracamente cristalino aumenta, a proporção de Cd sorvido sobre óxidos de Al diminuiu. Para o fracionamento químico, correlações negativas foram encontradas entre Cd extraível na S1 e CTC (r = -0,87; p <0,05), Fe extraível em oxalato (r = -0,83; p < 0,05), e capacidade de sorção de Cd (r = -0,84; p <0,05).

#### 3.3.5. Considerações sobre o conjunto de resultados

Os resultados em amostras de seis solos em diferentes estágios de intemperismo pedogênico mostraram evidências fracas e variáveis para alterações químicas do Cd no solo que implicariam atenuação natural progressiva de contaminação de solos com Cd no ambiente. Dentro de um intervalo de 6 h após Cd reagir com as seis amostras de solo; tanto XANES na borda L<sub>III</sub> do Cd como o fracionamento químico tipicamente revelou ≤20% de alteração na especiação química de Cd (Figura 9 e 10; Tabela 8). Em duas amostras de Latossolos, o LVef e o LVA, Cd dissolvido permaneceu presente depois de 0,5 h (identificadas por espectroscopia de XANES como CdCl<sub>2</sub> precipitado) continuou a ser sorvido após 6 h. O fracionamento químico destas mesmas amostras incubadas com 50 vezes menos Cd entre 0,5 e 6 h não mostrou alteração no Cd extraível, com 75-100% de Cd sendo dissolvido na primeira etapa de extração (ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup>). Além disso, o Cd extraível nas amostras de LVef e MT mudou significativamente (p <0,05), após incubação durante até 4 meses (r = 0,45 e 0,36; respectivamente), com os dados mostrando uma tendência decrescente de solubilização de Cd na primeira etapa de extração e aumentando a solubilização na etapa 2. Em outros estudos de laboratório, diferenças no Cd extraível foram reportadas com concentrações de Cd de 225 a 2810 mg kg<sup>-1</sup> para solos vermelhos (HE et al., 2005), e com concentrações de Cd de 3930 a 23.600 mg kg<sup>-1</sup> de lama vermelha, que é resíduo do processamento da bauxita (LUO et al., 2011).

Não houve distinções claras na especiação ou formas extraíveis de Cd com relação à classe taxonômica das amostras de solo. No entanto, para as amostras de solo em geral, determinados resultados de espécies no ajuste foram mais fortemente correlacionadas com capacidade de sorção de Cd (negativamente correlacionado com a fração solúvel de CdCl<sub>2</sub> e positivamente com fração Cd-leonardita e Cd extraível com hidroxilamina) e com Fe extraível

em oxalato (negativamente com fração Cd-gibbsita e Cd extraível em ácido acético). Capacidades de sorção de Cd variaram de 722 até 1158 mg kg-1 nas amostras de Latossolos e não foram distintos das amostras de outras classes (37 até 1296 mg kg<sup>-1</sup> Cd). Por outro lado, os teores de Fe extraível com oxalato foram distintos para cada classe de solo: 0,3 e 2,0 g kg<sup>-1</sup> para RQ e GM, de 3,1; 3,6, e 4,4 g kg<sup>-1</sup> nos Latossolos, e 8 g kg<sup>-1</sup> no MT. A correlação negativa entre ajustes de XANES com CdCl<sub>2</sub> vs. Cd-leonardita indica que o particionamento do Cd na matéria orgânica do solo reduz a concentração de Cd aquoso e evita a precipitação de CdCl<sub>2</sub>. Note-se que embora Cd-leonardita tenha sido selecionado como um modelo para a matéria orgânica do solo, não houve correlação significativa (r = 0.72; p > 0.05) entre a proporção de ajuste como Cd-leonardita para as amostras e os seus conteúdos de carbono orgânico. A ausência de Cd extraível com cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L<sup>-1</sup> (S2) nas amostras de LVwf e RQ está de acordo com as suas baixas capacidades de sorção de Cd (Tabela 6, seção 2.3.1), assumindo que o Cd extraível diminui com maior capacidade de sorção para uma dada adição de Cd. A correlação negativa entre a proporção de Cd-gibbsita nos ajustes de XANES e Fe extraível em oxalato é consistente com um modelo de sorção preferencial aos óxidos de Fe do que aos óxidos de Al (TRIVEDI; AXE, 2000; VIOLANTE, 2013).

Solos que apresentaras Cd extraível na S2 (LVef, LVA, MT e GM) tiveram proporções diferentes de Cd-montmorillonita e de Cd-gibbsita no LCF do XANES na  $L_{III}$  do Cd, indicando que estas espécies representam o Cd extraível com cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol  $L^{-1}$  (S2). Além disso, o Cd identificado como Cd-goethita no LCF foi relacionado com o Cd extraível na S1.

Os períodos de incubação foram usados para avaliar sorção de Cd rápida (minutos) e um segundo e mais lento estágio, que pode continuar por dias ou anos (HE et al., 2005; LOGANATHAN et al., 2012). Em estudos cinéticos com minerais puros, alguns autores mostraram que a sorção de Cd a goethita e a leonardita atinge a sorção máxima em 2 h (JAISWAL et al., 2013; LAO et al., 2005), e a gibbsita em 6-7 h (WEERASOORIYA; WIJESEKARA; BANDARA, 2002). Em outro estudo, por meio da análise de especiação de amostras de solo incubadas com 30,35 mg kg<sup>-1</sup> Cd foram detectadas alterações na distribuição após 2 meses, com tendência de formação de espécies menos disponíveis (TANG et al., 2006). Além disso, bioacessibilidade gástrica e intestinal decresceu após 1-2 semanas de incubação (TANG et al., 2006). Alterações temporais em outros elementos em solos diminuem a disponibilidade do elemento. Por exemplo, extrações químicas de amostra de solo argiloso incubado entre 3 e 56 dias com 888 mg kg<sup>-1</sup> Cu(II) indicaram transformação progressiva de Cu fracamente ligado a frações mais estáveis (LU et al., 2009). Em um estudo em que solos chineses foram incubados com arsenato em concentrações de 60 e 600 mg kg<sup>-1</sup>, a bioacessibilidade diminuiu de 4,7 até 29% durante as primeiras 4 h de incubação, e em tempos mais longos a diminuição foi de adicionais 0,3 até 8,8% em até 75 semanas (LIANG et al., 2016). Na mesma pesquisa, solo incubado com 50 e 1500 mg kg<sup>-1</sup> de Pb mostrou apenas de 1 a 8% de diminuição na bioacessibilidade (LIANG et al., 2016). Nossos resultados para estes solos tropicais permitem estimar que  $\leq 25\%$  do Cd adicionado fica menos móvel em intervalos de tempo de até 120 dias devido à transformação para espécies químicas mais recalcitrantes.

Os resultados para seis amostras de solo em estágios variados de intemperismo pedogênico mostraram evidências fracas e variáveis para as alterações químicas do Cd no solo que implicaria atenuação natural de contaminação com Cd no ambiente. O conjunto de dados sugere que Cd liberado nesses solos se ligaria a matéria orgânica do solo e aos óxidos minerais ou permaneceriam dissolvidos, com pequenas alterações na especiação nos meses seguintes.

## 3.4. Conclusões

A extensão das alterações temperais na especiação do Cd entre 0,5 e 6 h de incubação avaliadas pelo ajuste espectral de XANES variou entre as amostras de solo e sugeriram que o Cd ligado à matéria orgânica foi a espécie dominante em todas as amostras, juntamente ao Cd ligado aos óxidos de Fe e Al ou montmorillonita. Em várias amostras, CdCl<sub>2</sub> indicou ter precipitado do Cd aquoso durante a secagem e os ajustes de XANES mostraram tipicamente <25% de alterações na especiação entre 0,5 e 6 h de reação. Fracionamento químico não mostrou tendência com o tempo de incubação de 0,5 h até 4 meses para amostras LVwf, LVA, GM e RQ e alterações temporais significantes (p <0,05) no Cd extraível com o tempo nas amostras de LVef e no MT.

## Referências

ANGOVE, M. J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on goethite. Journal of Colloid and Interface Sciences, Orlando, v. 290, p. 281–290, 1999.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction? **The Analyst**, London, v. 133, n. 1, p. 25–46, 2008.

CALVIN, S. XAFS for everyone. Boca Raton:CRC Press, 2013. 449 p.

DEMCHENKO, I. N. et al. Full multiple scattering analysis of XANES at the Cd L3 and O K edges in CdO films combined with a soft-x-ray emission investigation. **Physical Review B** - **Condensed Matter and Materials Physics**, College Park, v. 82, n. 7, p. 1–11, 2010.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.

GRÄFE, M.; SINGH, B.; BALASUBRAMANIAN, M. Surface speciation of Cd(II) and Pb(II) on kaolinite by XAFS spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, Orlando, v. 315, n. 1, p. 21–32, 2007.

HE, Z. L. et al. Adsorption-desorption characteristics of cadmium in variable charge soils. **Journal of Environmental Science and Health. Part A**, New York, v. 40, n. 4, p. 805–822, 2005.

HIZAL, J.; APAK, R. Modeling of cadmium(II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 32, n. 3–4, p. 232–244, 2006.

JAISWAL, A. et al. Synthesis characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 1, n. 3, p. 281–289, 2013.

KELLY, S.; HESTERBERG, D.; RAVEL, B. Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. In: DREES, L. R.; ULERY, A. L. Methods of Soil Analysis. Part 5: Mineralogical Methods. Madison: Soil Science of America, 2008. p. 387–463.

KINNIBURGH, D. G.; JACKSON, M. L.; SYERS, J. K. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 40, n. 5, p. 796, 1976.

LAO, C. et al. Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low-rank coal (leonardite). **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 45, n. 2, p. 79–85, 2005.

LIANG, S. et al. Effect of aging on bioaccessibility of arsenic and lead in soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 151, p. 94–100, 2016.

LOGANATHAN, P. et al. Cadmium sorption and desorption in soils: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 42, n. 5, p. 489–533, 2012.

LOMBI, E.; SUSINI, J. Synchrotron-based techniques for plant and soil science: Opportunities, challenges and future perspectives. **Plant and Soil**, The Hague, v. 320, n. 1–2, p. 1–35, 2009.

LU, A. et al. Aging effect on the mobility and bioavailability of copper in soil. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 21, n. 2, p. 173–178, 2009.

LUO, L. et al. New insights into the sorption mechanism of cadmium on red mud. **Environmental Pollution**, Barking, v. 159, n. 5, p. 1108–1113, 2011.

MANCEAU, A.; MARCUS, M. A.; GRANGEON, S. Determination of Mn valence states in mixed-valent manganates by XANES spectroscopy. **American Mineralogist**, Washington, DC, v. 97, n. 5–6, p. 816–827, 2012.

PICKERING, I. J. et al. X-ray absorption spectroscopy of cadmium phytochelatin and model systems. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam, v. 1429, n. 2, p. 351–364, 1999.

RAO, G. P. C. et al. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. **Journal of Environmental Management**, London, v. 81, n. 3, p. 265–272, 2006.

RAPIN, F. et al. Potential Artifacts in the Determination of Metal Partitioning in Sediments by a Sequential Extraction Procedure. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 20, n. 8, p. 836–840, 1986.

RAURET, G. et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 1, n. 3, p. 57–61, 1999.

RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. Journal of Synchrotron Radiation, Malden, v. 12, p. 537-541, 2005.

SERY, A.; MANCEAU, A.; GREAVES, G. N. Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy. **American Mineralogist**, Washington, DC, v. 81, n. 7–8, p. 864–873, 1996.

SIEBERS, N. et al. Solid-phase cadmium speciation in soil using  $L_3$ -edge XANES spectroscopy with partial least-squares regression. Journal of Synchrotron Radiation, Malden, v. 19, n. 4, p. 579–585, 2012.

SIEBERS, N.; KRUSE, J.; LEINWEBER, P. Speciation of phosphorus and cadmium in a contaminated soil amended with bone char: Sequential fractionations and XANES spectroscopy. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 224, n. 5, p. 1564-1577, 2013.

SINGH, D. et al. Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, v. 60, p. 29–40, 1998.

TANG, X. Y. et al. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China. **Environment International**, Amsterdam, v. 32, n. 5, p. 682–689, 2006.

TIPPING, E. et al. Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron. Analytical Chemistry, Washington, DC, v. 57, n. 9, p. 1944–1946, 1985.

TRIVEDI, P.; AXE, L. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. **Environmental** Science and Technology, Washington, DC, v. 34, n. 11, p. 2215–2223, 2000.

VIOLANTE, A. Elucidating mechanisms of competitive sorption at the mineral/water interface. Advances in Agronomy, New York, v. 118, p. 111–176, 2013.

WALLMANN, K. et al. Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 51, n. 1–4, p. 187–200, 1993.

WEERASOORIYA, R.; WIJESEKARA, H. K. D. K.; BANDARA, A. Surface complexation modeling of cadmium adsorption on gibbsite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 207, n. 1–3, p. 13–24, 2002.

# 4. PREDIÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DE CÁDMIO EM SOLOS TROPICAIS

#### Resumo

A capacidade de sorção de metais pelo solo é importante informação para avaliação do risco ambiental e depende de experimentos que requerem várias concentrações, o que limita a realização desta medida em grande número de amostras, o que pode ser viabilizado com o uso de modelo matemático. Neste estudo propõe-se um modelo de predição da capacidade de sorção de cádmio de solos. Solos com atributos variados foram selecionados e a capacidade de sorção foi estimada pelo modelo de Langmuir, além de um ensaio de sorção simplificado com uma concentração (Ads<sub>10</sub>). A seleção das variáveis foi feita com base na correlação de Pearson e na regressão linear múltipla. Amostras anômalas foram identificadas pelo teste de Huber e removidas. O modelo final foi obtido por regressão de potência da capacidade de sorção com o Ads<sub>10</sub> e apresentou capacidade preditiva de 98%. As diferenças entre os valores empíricos e preditos foram de até -1  $\pm$  21%. O modelo proposto apresenta potencialidade de aplicação para avaliações iniciais e rápidas de amostras de solo.

## Abstract

The soil sorption capacity for metals is important information for environmental risk assessment and the experiments require a set of concentrations, which limits the realization of this measurement in large number of samples. This situation can be overcome with the use of mathematical model. In this study it was proposed a prediction model for the cadmium sorption capacity of soils. Soils with different attributes were selected and sorption capacity was estimated by Langmuir model, in addition of a simplified adsorption test using one concentration (Ads<sub>10</sub>). The selection of variables was performed based on the Pearson correlation and on multiple linear regression. The anomalous samples were identified by the Huber test and removed. The resulting model was obtained by potential regression of sorption capacity with Ads10 and presented predictive capability of 98%. The difference between the empirical and predicted values was up to  $-1 \pm 21\%$ . The proposed model has potential for application in initial and rapid assessments of soil samples.

## 4.1. Introducão

A capacidade de sorção de metais pelo solo é importante informação para avaliação do risco ambiental, podendo embasar o potencial de imobilização, lixiviação e absorção por plantas. Um exemplo da aplicação da medida dessa propriedade é a seleção de áreas para implementação de aterros sanitários, em que as características litológicas, estruturas, perfil, espessura, granulometria, homogeneidade e permeabilidade são consideradas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992).

Para estimativa da capacidade máxima de sorção em solos, resultados experimentais são ajustados a modelos matemáticos como isotermas de Langmuir ou Freundlich. Porém estes experimentos são morosos por requererem tipicamente cerca de dez concentrações, o que limita a realização desta medida em um grande número de amostras ou repetições. Tal situação pode ser contornada com o uso de modelos de predição, frequentemente utilizando calibração multivariada. Modelos matemáticos tem sido utilizados para simplificação da caracterização dos solos, e um exemplo de modelo amplamente utilizado é a da acidez potencial, que é estimada por um modelo exponencial a partir de determinações de pH em uma solução conhecida como SMP (SHOEMAKER; MCLEAN; PRATT, 1961).

No caso de matrizes complexas como o solo, é importante destacar que medidas isoladas não são capazes de predizer atributos complexos (DE SENA et al., 2000). Por isso a necessidade de inserir as medidas em um contexto para que seja possível fazer inferências sobre a qualidade do solo. Apesar de alguma limitação, os modelos matemáticos têm grande potencial para aplicação em questões ambientais, em que muitas vezes questões como restrição de acesso às áreas particulares ou interditadas, o elevado número de amostras e de analitos restringem a caracterização ideal da área. Destaca-se em avaliações iniciais para seleção de amostras representativas e para delimitação de áreas para a investigação analítica.

Neste sentido, o objetivo neste estudo foi propor um modelo de predição da capacidade de solos de sorção de cádmio com base nas análises convencionais para classificação de solos e/ou com uso de ensaios simplificados de sorção.

# 4.2. Material e Métodos

Um conjunto de solos com atributos variados foi selecionado e os resultados das análises para classificação de solos foram obtidos do banco de dados do Laboratório de Análise Química do Solo do Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. O ensaio de sorção para estimativa da capacidade de sorção foi realizado com o procedimento e o modelo de Langmuir conforme descrito na seção 2.2.2, página 30. Um ensaio de sorção simplificado, o Ads<sub>10</sub>, foi utilizado para complementar o banco de dados das análises de classificação de solos. Esse ensaio foi realizado da mesma forma que as adsorções para isotermas da seção 2.2.2, porém com a única concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>. A quantificação de cádmio foi feita conforme descrito na seção 2.2.4 (página 32).

O carbono orgânico (Corg) foi determinado pelo método da combustão úmida conforme proposto por Walkley e Black (NELSON; SOMMERS, 1996), o qual é baseado na oxidação da matéria orgânica com excesso de dicromato e determinação do remanescente por titulação. O pH em água obtidos com a proporção solo:solução de 1:2,5 e o pH em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> foram determinados com eletrodo combinado de vidro e o ApH corresponde à diferença entre pHágua e pH<sub>KCl</sub> (EMBRAPA, 1997). A determinação do fósforo (mg kg<sup>-1</sup>) foi feita por colorimetria após extração com solução Mehlich 1. Potássio, cálcio e magnésio (mmolc kg-1), foram extraídos com acetato de amônio 1 mol L<sup>-1</sup> pH 7 e determinados por fotometria de chama (potássio) e absorção atômica com chama (cálcio e magnésio). O teor de alumínio (mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) foi determinado por titulação após extração com cloreto de potássio 1 mol L<sup>-1</sup> e a acidez potencial (H + Al – mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) por titulação após extração com acetato de cálcio 1 mol L<sup>-1</sup> pH 7 (EMBRAPA, 1997). A soma de bases trocáveis (SB – mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) foi calculada pela relação Ca+Mg+K (mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>), a capacidade de troca catiônica (CTC – mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) por SB+Al a saturação da CTC por bases (V%) por (SBx100)/CTC e a saturação por alumínio (m%) por (Alx100)/CTC (EMBRAPA, 1997). A análise do tamanho de partículas, reportados como porcentagem de areia, silte e argila foi realizada por gravimetria e densidade de suspensão submetida à sedimentação (GEE; BAUDER, 2002).

A seleção das variáveis importantes para o modelo foi feita pela correlação de Pearson com  $\alpha = 0,05 \text{ e } 0,01$ . As variáveis significativas foram comparadas com um modelo de regressão múltipla, para seleção das que mais influenciam na predição do  $q_m$ , com  $\alpha = 0,05$ , permitindo até 2 interações e modelo de seleção do tipo "stepwise".

A partir da seleção das variáveis, o modelo matemático foi estabelecido tendo como critérios a correlação (r) e capacidade de predição. Após estabelecimento desta primeira versão do modelo, procedeu-se a identificação das amostras anômalas pelo teste de Huber ( $\alpha = 0,05 \text{ e } 0,01$ ) (MEIER; ZÜND, 2000). O teste de Huber é adequado para populações de distribuição normal, por isso adotou-se a função linearizada da equação de Langmuir, conforme Equação 8.

$$q_m = f\left(\frac{q_m}{Ads_{10}}\right) \tag{8}$$

Os resíduos, ou seja, a diferença em módulo entre os valores de  $\frac{q_m}{Ads_{10}}$  e a mediana (MED), foram avaliados como aceitos ou rejeitados tento como limites superior (LS) e inferior (LI) as funções descritas nas Equações 10 e 11. Foi adotada a mediana por ser um valor mais robusto do que a média para a presença de valores suspeitos no conjunto de dados (PASSARI; SOARES; BRUNS, 2011). O fator de abrangência (2,05 para  $\alpha = 0,05$  e 2,76 para  $\alpha = 0,01$ ) foi selecionado de acordo com t de Student para 29 observações.

$$residuo = \left| \frac{q_m}{Ads_{10}} - MED \frac{q_m}{Ads_{10}} \right|$$
(9)

$$LS = MED \frac{q_m}{Ads_{10}} + (MED | resíduos| * fator de abrangêcia)$$
(10)  
$$LI = MED \frac{q_m}{Ads_{10}} - (MED | resíduos| * fator de abrangêcia)$$
(11)

Após ajuste do modelo com a remoção das amostras anômalas, este foi recalculado definindo a equação usada para predição. A capacidade de predição for avaliada na forma de validação cruzada. Para tanto, cada amostra foi individualmente removida do modelo gerando uma nova equação, e seu  $q_m$  predito foi calculado como essa nova equação. Além disso, o  $q_m$  predito foi comparado com o empírico, resultando em um erro reportado em porcentagem. Utilizou-se o teste t de Student para comparar os valores preditos pelas duas formas de avaliação entre si e com o  $q_m$  empírico. Por fim, investigou-se a similaridade das amostras removidas por meio de análise de componentes principais (PCA – *Principal Component Analysis*).

Todas as análises estatísticas foram realizadas com o suplemento estatístico XLStat para Microsoft Excel.

# 4.3. Resultados e Discussão

Os resultados da Tabela 9 compõe o banco de dados para desenvolvimento do modelo de predição da capacidade de sorção de Cd. Os valores menores do que o limite de quantificação de cada metodologia foram reportados na Tabela 9 como zero.

Os resultados são amplamente variados, principalmente aqueles tipicamente relacionados com capacidade de sorção de cátions, tais como o pH, teor de carbono orgânico e teor e tipo de argila (HESTERBERG, 1998; MARCHI et al., 2009). O valor de  $q_m$  empírico variou de 37 até 1712 mg kg<sup>-1</sup> e a sorção nos solos com procedimento simplificado com solução de 10 mg L<sup>-1</sup> de Cd foi de 21,4 até 98,9 mg kg<sup>-1</sup>. Teores de carbono orgânico (C<sub>org</sub>) ficaram entre 2 e 35 mg kg<sup>-1</sup>, o pH em água de 3,8 a 6,8; a capacidade de troca catiônica (mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) de 7 a 336 e o teor de argila de 2,5 a 90,4%.
	$q_m$	Ads <sub>10</sub>	Corg	nH/	nHua	A nH	Р	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	V	m	Areia	Silte	Argila
	mg l	к <b>g</b> -1	(g kg <sup>-1</sup> )	PILagua	PIIKCI	Δpm	mg kg-1				(mm	ol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )					%	, 0	
1	884,0	61,1	35,0	3,9	3,4	0,5	77	2,2	3	2	41	112	10,3	122,3	8	80	17,9	30,9	51,2
2	734,9	75.8	23.0	4,9	3.6	1.3	3	1.0	20	9	46	97	30,0	127.0	24	61	19,8	49,0	31.2
3	1100.7	57.6	6,0	5.1	3.6	1.5	4	1.0	8	4	57	99	13.0	112,0	12	81	22,3	59.7	18,0
4	1712,0	58.8	12,0	5,6	3.7	1.9	3	1.0	11	4	53	89	16.0	105.0	15	77	11.9	57.2	30,9
5	1095,1	98,3	9,2	6,2	5,2	1,0	14	1,7	31	14	0	19	46,6	65,6	71	1	71,0	1,0	28,0
6	1120,8	97,6	3,5	6,8	5,8	1,0	2	0,8	16	8	0	0	24,5	28,0	88	0	81,0	2,0	18,0
7	1444,0	78,4	4,6	5,5	5,6	-0,1	0	0,0	4	2	0	9	6,0	15,0	40	0	45,0	1,0	54,0
8	1074,7	88,2	2,0	6,2	5,1	1,1	1	1,0	8	2	0	2	11,0	13,0	85	0	69,0	3,5	27,5
9	1238,0	48,7	10,0	4,7	3,9	0,8	1	1,0	4	3	9	40	8,0	48,0	17	53	3,2	6,4	90,4
10	1259,9	76,6	18,0	4,9	4,0	0,9	1	3,0	10	8	7	48	21,0	69,0	30	25	4,9	9,1	86,0
11	897,2	77,5	7,0	5,3	4,2	1,1	1	1,0	5	2	3	18	8,0	26,0	31	27	79,1	3,4	17,5
12	604,3	80,1	6,0	5,3	4,1	1,2	0	0,0	6	2	3	21	8,0	29,0	28	27	79,8	2,6	17,6
13	86,2	32,6	4,0	5,2	4,2	1,0	0	0,0	2	1	4	4	3,0	7,0	43	57	73,2	1,8	25,1
14	186,6	64,4	7,0	5,2	4,1	1,1	1	0,0	4	2	2	10	6,0	16,0	38	25	78,2	1,7	20,1
15	120,7	36,6	3,0	5,1	4,2	0,9	0	0,0	3	1	3	13	4,0	17,0	24	43	78,2	1,7	20,1
16	701,9	90,9	8,7	5,8	4,8	1,0	1	1,0	7	3	0	20	11,0	31,0	35	0	59,0	3,0	38,0
17	1351,0	98,7	19,7	6,1	4,9	1,2	73	3,0	222	59	0	52	284,0	336,0	85	0	37,6	22,8	39,6
18	151,6	47,0	25,4	3,8	3,6	0,2	14	1,4	0	2	27	85	5,0	89,6	6	84	52,8	26,7	20,5
19	1043,1	95,2	26,0	5,4	4,4	1,0	27	3,4	34	9	2	51	46,8	97,7	48	4	6,2	9,4	84,3
20	201,0	41,0	2,3	4,7	3,9	0,8	1	0,0	2	0	13	24	3,0	27,0	11	81	50,4	1,9	47,7
21	300,4	71,2	6,9	5,7	4,1	1,6	6	1,0	4	2	6	16	7,0	23,0	30	46	83,4	1,7	14,9
22	434,3	64,6	2,3	5,0	4,3	0,7	1	0,0	8	2	3	16	11,0	27,0	41	21	52,9	2,4	44,6
23	322,0	56,7	2,9	5,6	4,3	1,3	1	0,0	5	2	3	10	7,0	17,0	41	30	72,4	2,4	25,2
24	224,0	55,8	4,0	5,5	4,2	1,3	2	0,0	3	3	4	10	6,0	16,0	38	40	74,5	3,3	22,2
25	1071,0	96,1	18,0	5,9	5,3	0,6	9	0,0	28	3	0	19	55,6	74,9	74	0	83,1	4,3	12,6
26	1158,0	98,9	30,0	5,8	6,0	-0,2	14	3,8	25	8	0	57	72,7	129,5	56	0	9,9	24,9	65,2
27	722,0	89,1	9,0	5,6	5,9	-0,3	2	0,0	3	1	0	26	4,0	20,0	14	0	20,0	19,9	60,1
28	1296,0	98,9	27,0	6,2	5,0	1,2	40	4,3	66	83	0	48	250,4	298,5	84	0	60,0	8,0	32,0
29	37,0	21,4	6,0	5,3	4,2	1,1	4	0,0	0	0	3	11	2,0	13,4	15	61	95,2	2,3	2,5

**Tabela 9** - Dados das amostras utilizadas para desenvolvimento do modelo matemático para predição da capacidade de sorção de Cd  $(q_m)$ .

### 4.3.1. Seleção das variáveis

A seleção das variáveis foi realizada considerando as correlações de Pearson ( $\alpha = 0,05$  e 0,01) reportadas na Tabela 10. As variáveis com correlação significativa com o  $q_m$  com  $\alpha = 0,05$  foram pH<sub>água</sub>, K, Ca, Mg, SB, CTC, V, m, areia, silte, argila e Ads<sub>10</sub>. Com  $\alpha$ =0,01, as variáveis significativas foram K, CTC, areia e Ads<sub>10</sub>. Foi relatado para sete solos canadenses que o  $q_m$  para cádmio relacionou-se apenas com teor de argila, com r = 0,816 (p <0,05) (BOLTON; EVANS, 1996). Valores calculados por um modelo baseado apenas na matéria orgânica ativa do solo teve correlação de r = 0,480 até 0,624 com os valores empíricos (SHI et al., 2007). Apesar das variáveis selecionadas diferirem das reportadas previamente, a seleção baseou-se em um critério estatístico que foi a correlação de Pearson.

Variáveis	Corg	$pH_{\acute{a}gua}$	рНксі	Р	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	СТС	V	m	Areia	Silte	Argila	Ads <sub>10</sub>	$q_m$
Corg	1,00																	
$pH_{\mathrm{água}}$	-0,26	1,00																
$pH_{KCl}$	-0,04	0,74**	1,00															
Р	0,69**	-0,08	-0,03	1,00														
Κ	0,77**	0,13	0,15	0,62**	1,00													
Ca	0,32	0,35	0,23	0,67**	0,49**	1,00												
Mg	0,41*	0,37*	0,22	0,60**	0,65**	0,75**	1,00											
Al	0,27	-0,49**	-0,63**	0,12	0,02	-0,15	-0,15	1,00										
H+A1	0,71**	-0,50**	-0,46*	0,48**	0,48**	0,14	0,16	0,84**	1,00									
SB	0,45*	0,40*	0,29	0,67**	0,66**	0,89**	0,95**	-0,18	0,17	1,00								
CTC	0,67**	0,14	0,05	0,76**	0,75**	0,81**	0,87**	0,19	0,55**	0,92**	1,00							
V	0,04	0,80**	0,66**	0,23	0,34	0,53**	0,55**	-0,54**	-0,38*	0,60**	0,36	1,00						
m	0,01	-0,74**	-0,84**	-0,03	-0,26	-0,34	-0,34	0,75**	0,51**	-0,39*	-0,12	-0,77**	1,00					
Areia	-0,54**	0,32	0,12	-0,27	-0,51**	-0,12	-0,07	-0,47*	-0,70**	-0,10	-0,37	0,28	-0,14	1,00				
Silte	0,43*	-0,26	-0,33	0,23	0,25	0,12	0,06	0,89**	0,88**	0,09	0,43*	-0,34	0,47**	-0,62**	1,00			
Argila	0,37*	-0,21	0,10	0,17	0,47*	0,07	0,04	-0,07	0,23	0,06	0,14	-0,11	-0,17	-0,81**	0,04	1,00		
Ads <sub>10</sub>	0,34	0,62**	0,66**	0,27	0,53**	0,43*	0,43*	-0,30	-0,01	0,49**	0,41*	0,68**	-0,80**	-0,16	-0,02	0,21	1,00	
$q_m$	0,35	0,37*	0,34	0,29	0,54**	0,37*	0,39*	0,16	0,34	0,42*	0,50**	0,38*	-0,37*	-0,55**	0,37*	0,43*	0,63**	1,00

Tabela 10 - Correlações de Pearson entre as propriedades dos solos e capacidade de sorção de Cd.

\* e \*\*: correlações significativas com  $\alpha$ =0,05 e 0,01, respectivamente.

O modelo de regressão linear múltipla foi realizado com as variáveis significativas com  $\alpha = 0,01$ . Para tanto, o K foi retirado do conjunto, pois foi considerado que este valor estaria inserido na CTC. A regressão linear múltipla consiste em um modelo de calibração multivariada, em que a variável a ser prevista ( $q_m$ ) é estimada por uma combinação linear das variáveis independentes (DE SENA et al., 2000). A Tabela 11 apresenta as correlações das variáveis com o  $q_m$ .

Variáveis	СТС	Areia	Ads <sub>10</sub>	$q_m$
CTC	1,000			
Areia	-0,378	1,000		
Ads <sub>10</sub>	0,407	-0,173	1,000	
$q_m$	0,514	-0,419	0,784	1,000

Tabela 11 - Correlações das variáveis selecionadas com o  $q_m$ .

As correlações indicam que a variável mais importante é o  $Ads_{10}$  (r = 0,784). A CTC, embora seja a segunda maior (r = 0,514), não permaneceu no modelo resultante da regressão linear múltipla. O modelo foi obtido no modo "stepwise", em que todas as variáveis e suas combinações são incluídas ou excluídas uma de cada vez, levando ao melhor modelo, apresentado pela Figura 11.



**Figura 11** - Equação e comparação das capacidades de sorção de Cd empíricas e preditas pelo modelo preliminar de regressão múltipla linear.

A equação resultante do modelo de regressão linear múltipla (Figura 11) considerou as variáveis areia e areia multiplicada por  $Ads_{10}$ , resultando em um modelo com r = 0,866. Para sete solos canadenses, a equação para predição de  $q_m$  de cádmio proveniente de regressão considerou carbono orgânico e ferro pouco cristalino, com r = 0,897 (BOLTON; EVANS, 1996).

Considerando que a melhor correlação foi apresentada com o  $Ads_{10}$ , foi feito um modelo para o  $q_m$  apenas em função desta variável, apresentado na Figura 12. O modelo apresentou correlação r = 0,816, apresentando simplificação em relação ao modelo de regressão múltipla. Fica evidente pela Figura 12 que algumas amostras não estavam coerentes com o modelo dado pela equação, portanto, uma análise de amostras anômalas fez-se necessária.



Figura 12 - Modelo preliminar de regressão linear de  $q_m$  em função do Ads<sub>10</sub>.

### 4.3.2. Identificação de amostras anômalas

Embora o modelo tenha uma capacidade de prever o  $q_m$  a partir do Ads<sub>10</sub> com 82% de acurácia, o refinamento do modelo, por meio da identificação de amostras anômalas, faz-se necessário. Para tanto, o teste de Huber foi aplicado ao conjunto de 29 amostras com fator de abrangência para  $\alpha = 0,05$  e 0,01. A razão entre  $q_m$  e Ads<sub>10</sub>, que faz parte da linearização do

modelo de Langmuir de acordo com a Equação 8 foi necessária para o teste de Hubber, já que este teste é apenas adequado para dados lineares.

O teste aplicado com  $\alpha = 0,05$  (Figura 13) apontou 8 amostras como anômalas, sendo elas 1, 3, 4, 7, 9, 10, 14 e 21. O teste aplicado com  $\alpha = 0,01$  (Figura 14) identificou 6 amostras anômalas: 1, 3, 4, 7, 9 e 10.



**Figura 13** - Identificação de amostras anômalas pelo teste de Huber com  $\alpha = 0,05$ . Os dados são os pontos, a mediana o tracejado cinza e os limites superior e inferior as linhas pretas. As amostras identificadas como anômalas foram 1, 3, 4, 7, 9, 10, 14 e 21.



**Figura 14** - Identificação de amostras anômalas pelo teste de Huber com  $\alpha = 0,01$ . Os dados são os pontos, a mediana o tracejado cinza e os limites superior e inferior as linhas pretas. As amostras identificadas como anômalas foram 1, 3, 4, 7, 9 e 10.

O teste de Huber menos restritivo ( $\alpha = 0,05$ ) foi adotado, assim, o modelo apresentando abaixo excluiu as amostras 1, 3, 4, 7, 9, 10, 14 e 21 (Figura 15). A capacidade preditiva do modelo ficou próxima de 98,4% de acurácia, considerado adequado para aplicação para solos. A Equação 12 apresenta o modelo em função de Ads<sub>10</sub>.

$$q_m = \left(\frac{Ads_{10}}{4,9869}\right)^{2,367} \tag{12}$$



Figura 15 - Modelo final de regressão de potência para predição do  $q_m$  a partir do Ads<sub>10</sub>.

### 4.3.3. Validação do modelo

O modelo foi validado utilizando a estratégia de validação cruzada e também por comparação direta entre os valores empíricos e preditos (Tabela 12). Houve diferenças entre valores de  $q_m$  empíricos e preditos de até -1 ± 21%, embora o modelo dado pela Equação 12 tenha apontado correlação de r = 0,984. Os valores de  $q_m$  não foram diferentes do  $q_m$  predito pela Equação 12 (teste t, p = 0,98) e nem do  $q_m$  predito pela validação cruzada (teste t, p = 0,99). Os valores de  $q_m$  preditos pelas duas formas também foram equivalentes (teste t, p = 0,97).

Aı	nostra	$q_m =$	$\left(\frac{Ads_{10}}{4,9869}\right)^{2,3}$	67	Valio	lação cruzad	a
#	$q_m$	$q_m$ predito	diferença	%	$q_m$ predito	diferença	%
29	37,0	31,4	5,6	18	28,5	8,5	23
13	86,2	85,2	1	1	84,9	1,3	1
15	120,7	112,0	8,7	8	110,5	10,2	8
18	151,6	146,6	5	3	208,6	-57,0	-38
20	201,0	202,5	-1,5	-1	141,6	59,4	30
24	224,0	304,0	-80	-26	310,5	-86,5	-39
23	322,0	315,8	6,2	2	315,1	6,9	2
22	434,3	430,1	4,2	1	429,7	4,6	1
6	604,3	627,9	-23,6	-4	722,2	-117,9	-19
16	701,9	661,8	40,1	6	985,0	-283,1	-40
27	722,0	715,6	6,4	1	934,2	-212,2	-29
2	734,9	898,9	-164	-18	622,4	112,5	15
11	897,2	920,7	-23,5	-3	648,9	248,3	28
19	1043,1	965,4	77,7	8	1079,5	-36,4	-3
25	1071,0	1077,0	-6	-1	1102,6	-31,6	-3
8	1074,7	1101,3	-26,6	-2	886,5	188,2	17
5	1095,1	1142,4	-47,3	-4	1167,3	-72,2	-7
6	1120,8	1161,9	-41,1	-3	1143,6	-22,8	-2
26	1158,0	1173,1	-15,1	-1	1180,1	-22,1	-2
28	1296,0	1178,7	117,3	10	1167,1	128,9	10
17	1351,0	1178,7	172,3	15	1156,8	194,2	14
Média	da diferença	a (%)		0			-1
Desvio	padrão da o	diferença (%)		10			21

**Tabela 12 -** Comparação de valores de  $q_m$  empíricos e preditos pela Equação 12 e por meio de validação cruzada. As amostras foram apresentadas em ordem crescente de  $q_m$ . A diferença corresponde a  $q_m - q_m$  predito e "%" é essa diferença em porcentagem do  $q_m$  empírico

### 4.3.4. Amostras anômalas

A análise de componentes principais do conjunto de amostras, com destaque das amostras anômalas está apresentada na Figura 16. Este método é exploratório e embasa a elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados, sendo capaz de separar as informações sobre grupos de amostras, tais como tendências subjacentes e características da estrutura dos dados como agrupamentos de amostras ou variáveis (DE SENA et al., 2000).

Destaca-se que as componentes dos eixos PC1 versus PC2 explicam 66% dos resultados (Figura 16). O eixo CP3 versus CP1 explica 48% e CP2 versus CP3, 43% (gráficos não apresentados). Assim, esses dois eixos apresentam as variáveis e as amostras, com a maior separação entre elas.



**Figura 16 -** Análise de componentes principais do conjunto de amostras. As amostras destacadas em cinza e negrito foram identificadas como anômalas.

A primeira CP (35,48%) é responsável pela diferenciação entre o conjunto de variáveis contendo areia, m e  $\Delta$ pH das demais variáveis, enquanto a segunda CP (30,54%) separa SB, Ca, Mg, Ads<sub>10</sub>, V, pH<sub>água</sub>, pH<sub>KCl</sub> e areia das demais variáveis. As amostras do conjunto todo estão presentes nos quatro quadrantes, e as anômalas em três. Na CP1, as amostras anômalas 7 e 9 apresentam valores negativos e as demais anômalas apresentam valores positivos. A CP2 possui valores negativos apenas para a amostra anômala 7. Nota-se que o único quadrante que não tem amostra anômala é o IV, em que está a variável  $Ads_{10}$ , indicando que é importante para todo o conjunto, porém sendo inversamente proporcional aos vetores das amostras. A maior parte das amostras anômalas foram aquelas que a concentração de Al e de H + Al apresentaram grande influência devido aos valores maiores do que de SB.

### 4.4. Conclusões

O modelo linear em função do  $Ads_{10}$  foi adequado para a predição da capacidade de sorção de Cd em solos, com 98% dos dados representados pelo modelo com potência. A principal vantagem da adoção do modelo é a diminuição dos experimentos em cerca de dez vezes, já que as isotermas são tipicamente planejadas com dez concentrações e o modelo propõe apenas uma. As diferenças entre valores de  $q_m$  empíricos e preditos foram de até -1 ± 21%, e o modelo apresentou intervalo de resultados equivalentes ao empírico.

O modelo proposto apresenta potencialidade de aplicação para avaliações iniciais e rápidas de amostras de solo e varreduras de áreas que demandam número grande de amostras.

# Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 8419:** Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 1992. 7 p.

BOLTON, K. A.; EVANS, L. J. Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils. Canadian Journal of Soil Science, Ottawa, v. 76, n. 2, p. 183–189, 1996.

DE SENA, M. M. et al. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 547–556, 2000.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size Analysis. In: DANE, J. H.; TOOP, G. C. (Ed.). **Methods of soils analysis:** Part 1 - Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p. 398-411.

HESTERBERG, D. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. Agriculture, Ecosystems and Environment, Amsterdam, v. 67, n. 2–3, p. 121–133, 1998.

MARCHI, G. et al. Heavy metals extractability in a soil amended with sewage sludge. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 66, n. 5, p. 643–649, 2009.

MEIER, P. C.; ZÜND, R. E. Statistical methods in analytical chemistry. 2. ed. Hoboken: Wiley, 2000. 456 p.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SPARKS, D. L. et al. (Ed.). **Methods of soil analysis:** Part 3 - Chemical methods. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 961-1010.

PASSARI, L. M. Z. G.; SOARES, P. K.; BRUNS, R. E. Estatística aplicada à química: dez dúvidas comuns. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 888–892, 2011.

SHI, Z. et al. Predicting cadmium adsorption on soils using WHAM VI. **Chemosphere**, Oxford, v. 69, n. 4, p. 605–612, 2007.

SHOEMAKER, H. E.; MCLEAN, E. O.; PRATT, P. F. Buffer Methods for Determining Lime Requirement of Soils With Appreciable Amounts of Extractable Aluminum. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 25, p. 274–277, 1961.

# 5. DESSORÇÃO DE CÁDMIO EM SOLOS EM SISTEMA DE EXTRAÇÃO DINÂMICA E EM BATELADA

### Resumo

A dessorção de Cd, assim como a sorção e a cinética, é um fator importante para caracterizar o potencial de mobilidade e decorrente risco ambiental. As extrações sequenciais aplicadas a solos visam avaliar potencial de dessorção e são amplamente utilizadas em batelada. Métodos dinâmicos promovem remoção contínua do extrato, minimizando o processo de readsorção, porém apresentando limitações como bloqueio dos filtros e aumento da pressão, que podem levar ao rompimento das junções e formação de caminhos preferenciais. Propõe-se o desenvolvimento de sistema de extração dinâmico e a avaliação da dessorção de Cd em solos tropicais. O sistema foi desenvolvido com colunas de acrílico e bomba peristáltica como unidade propulsora. O Cd do solo foi extraído em sua totalidade no sistema em fluxo em colunas de leito fluidizado e o sistema desenvolvido apresentou desempenho adequado na mistura das soluções com o solo e propiciou rápida troca de extratores, com redução de 2 dias para 60 minutos e 50% de volume de soluções. As recuperações indicaram que os resultados em fluxo são equivalentes ao sistema convencional.

### Abstract

The desorption of Cd, as well as the sorption kinetics and is an important factor to characterize the potential of mobility and resulting environmental risk. Sequential extraction applied to soils aim to assess potential desorption and are widely used in batch. Dynamic methods promote continuous removal of the extract, minimizing the process of resorption, but it has limitations as blocking the filters and increase of pressure, which may lead to rupture of joints, and formation of preferred paths. It was proposed the development of dynamic extraction system and the evaluation the desorption of Cd in tropical soils. The system was developed with acrylic columns and peristaltic pump as propulsion unit. The soil Cd was totally extracted in the flow system in fluidized bed columns and the system developed presented adequate performance in mixing solutions with the soil and provided rapid exchange of extractants, reduction from 2 days to 60 minutes and 50% volume solutions. The recoveries indicated that flow results are equivalent to the conventional system.

# 5.1. Introdução

A dessorção de Cd, assim como a sorção e a cinética, é um fator importante para caracterizar o potencial de mobilidade. A quantidade de Cd que pode ser dessorvida e o tipo de ação do extrator determinam o risco ambiental, porque indicam potencial de mobilidade parcial ou total para lixiviação ou absorção por plantas e microrganismos.

Em estudos de dessorção os solos são, tipicamente, submetidos a extrações com soluções ácidas, complexantes, oxidantes, redutoras, ou uma sequência destas, que são mantidas em contato com o solo por um determinado período e com agitação para homogeneização. As extrações sequenciais ou fracionamento químico são aplicados a solos visando avaliar potencial de dessorção do elemento em diferentes soluções e variados procedimentos experimentais têm sido desenvolvidos e empregados, como apresentado na Tabela 3 da seção 2.1, página 27. Essas extrações são amplamente utilizadas em batelada com uso de mesa agitadora e filtração ou centrifugação para separar o solo do extrato. Entretanto, estes procedimentos podem sofrer influências de processo de readsorção e precipitações podendo alterar a concentração extraída e impedindo a adequada compreensão do processo. Neste sentido, têm sido utilizados métodos dinâmicos de extração, como as extrações em coluna com leito fluidizado.

A remoção contínua do extrato promove uma importante vantagem nos métodos dinâmicos, porque minimiza o processo de readsorção, um importante artefato do procedimento em batelada (BACON; DAVIDSON, 2008; RAPIN et al., 1986; TIPPING et al., 1985; WALLMANN et al., 1993). Métodos dinâmicos de extração em fluxo têm sido empregados para extrações sequenciais, já que a sucessão ou intercalação de extratores é muito facilitada operacionalmente. Além da praticidade, apresentam outras vantagens, tais como minimização de perdas de amostras e da possibilidade de contaminação, maior facilidade na manipulação das soluções, bem como redução no volume dos extratores usados e possibilidade de estudos acerca da cinética de extração, entre outros (MIRÓ et al., 2005). Outra vantagem é que são procedimentos que incorporam preceitos de química verde, além de vantagens operacionais como aumento da frequência analítica, da precisão e menor intervenção do operador (MELCHERT; REIS; ROCHA, 2012).

Métodos dinâmicos foram usados para fracionamento de solos e sedimentos (FEDOTOV et al., 2002; ROSENDE et al., 2016), ensaios de lixiviação (FEDOTOV et al., 2005) e adsorção (LÓPEZ-PERIAGO et al., 2008). Dentre os analitos estudados, foram avaliados micronutrientes (BUANUAM et al., 2006; SAVONINA; FEDOTOV; WENNRICH,

2006), contaminantes (FEDOTOV et al., 2002; 2005; ROSENDE et al., 2016) e, até mesmo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (FEDOTOV et al., 2004), além da determinação de CTC de solos (ZHI; RÍOS; VALCÁRCEL, 1994). Colunas rotativas foram usadas para fazer fracionamento e lixiviação de contaminantes e micronutrientes em solos e sedimentos, comparando também com o método tradicional, tendo obtido resultados satisfatórios (FEDOTOV et al., 2002; 2005; SAVONINA; FEDOTOV; LAPERDINA, 2011; SAVONINA; FEDOTOV; WENNRICH, 2006), em que os autores empregaram colunas comerciais até então usadas para cromatografia em que o solo ou sedimento era a fase estacionária, enquanto os extratores eluíram em fluxo contínuo. López-Periago et al. (2008) usaram câmaras com fluxo contínuo e agitação magnética para estudos de retenção e liberação de cobre em solos de diferentes materiais de origem.

As extrações dinâmicas requerem unidades propulsoras e sistemas de extração que são menos difundidos em laboratórios de análise de solo, e apresenta limitações como limitação da massa da amostra de solo, o que pode comprometer a representatividade, bloqueio dos filtros com o acúmulo das partículas e aumento da pressão, que podem levar ao rompimento das junções e formação de caminhos preferenciais, que impedem adequada homogeneização.

Visando contornar as limitações das extrações em fluxo, as colunas com leito fluidizado empregam o preenchimento parcial com material sólido, sem compactação. Com a passagem ascendente do fluxo, o leito fluidizado estabelece-se quando a vazão da solução se iguala à densidade das partículas. Nessa situação, idealmente, não há arraste de partículas e favorece homogeneização. No entanto, para amostras heterogêneas como solos, a vazão que promove a fluidização da amostra é obtida de forma aproximada, já que o solo contém tamanhos de partículas variados.

Propõe-se nesse estudo a avaliação do potencial de dessorção de Cd de solos tropicais e comparação dos processos de dessorção nos sistemas em batelada e dinâmico em colunas de leito fluidizado.

### 5.2. Material e Métodos

### 5.2.1. Desenvolvimento do sistema de extração

O sistema de extração na Figura 17 foi montado com coluna de acrílico de 5 cm de altura e 0,4 cm de diâmetro interno. A bomba peristáltica foi a unidade propulsora e adaptouse uma ponteira de micropipeta para transferência de solução dos tubos que carregam a solução para a coluna de extração. Para manter a amostra na coluna utilizou-se uma malha de Nylon® de 100 fios por polegada (aproximadamente 200  $\mu$ m de abertura) nas duas extremidades da coluna e na saída da solução a filtração foi feita com filtro de acetato de celulose (0,45  $\mu$ m) em um suporte para filtro Swinnex da Millipore®. Para melhorar a mistura solo solução e fluidização do meio, as colunas foram agitadas durante a extração, com uso de um suporte para as colunas caseiro feito a partir de cilindros maciços de PVC contendo no interior um motor excêntrico modelo C2162-6006 de 12 V dc (Figura 17), que vibrava todo o conjunto do suporte e as colunas.

# a) Esquema



# b) Fotografia



**Figura 17 -** Esquema (a) e fotografia (b) do sistema para extração em fluxo com leito fluidizado. Bomba peristáltica como unidade propulsora, coluna de acrílico de 5 cm e 0,4 cm de diâmetro interno, malha de poliéster nas extremidades para manter o solo na coluna e filtro de acetato de celulose (0,45 mm) em um suporte Swinnex (Millipore®). Suporte para as colunas com motor para agitação no interior.

Para avaliação das variáveis deste sistema foram variados individualmente os valores de vazão da bomba peristáltica, massa de solo e altura da coluna. A Tabela 13 apresenta um resumo dos parâmetros avaliados e os selecionados. Os experimentos que embasam a seleção de valores estão reportados a seguir e os parâmetros apresentados nesta tabela foram usados nos experimentos subsequentes à otimização do sistema de extração.

Parâmetro	Valores estudados	Valores selecionados
Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	0,2-0,46-1,1-1,5	0,46
Massa de amostra (g)	0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8	0,4
Altura da coluna (cm)	3,5-5,0-7,5-10	5,0

Tabela 13 - Parâmetros avaliados e valores selecionados no sistema de extração em fluxo

A vazão da bomba peristáltica foi determinada monitorando o volume de saída da coluna contendo amostras de um LVef que foi escolhido pelo elevado teor de argila (65%) para representar um extremo de condição operacional. Os dados de caracterização deste solo foram apresentados na seção 2.3.1, Tabela 5, página 34. Para avaliação da vazão foram utilizados 0,4 g de areia e 0,4 g do LVef em quintuplicata, colunas de 5 cm de altura e vazões de 0,2; 0,46; 1,1 e 1,5 mL min<sup>-1</sup>.

A definição da altura da coluna e a massa de amostra foram determinadas em experimentos em triplicata considerando a extração de Cd em CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd). Este solo tem textura média-arenosa (5,2-9,3-85,5 de argila-silte-areia, em %) e teor de carbono orgânico de 7,45 mg kg<sup>-1</sup> e foi previamente contaminado com 20 mg kg<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup> por 20 dias em pH original do solo (pH<sub>água</sub> = 5,7) e a umidade foi mantida próxima de 100% da capacidade de campo. A altura da coluna foi avaliada com 0,4 g de amostra em triplicata, colunas de 3,5; 5; 7 e 10 cm e vazão de 0,46 mL min<sup>-1</sup>. Para avaliação da massa, as colunas foram preparadas com 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 g de amostra de solo em triplicata e procedeu-se extração com colunas de 5 cm de altura e 0,46 mL min<sup>-1</sup> de vazão. A quantificação de cádmio foi realizada conforme descrito na seção 2.2.4 (página 32).

### 5.2.2. Eficiência da extração de teores disponíveis em fluxo

A escolha do procedimento de extração considerou os extratores de teores solúveis e trocáveis de procedimentos tipicamente usados na literatura para extração sequencial de metais em solos. Adotou-se como critério a equivalência dos resultados do procedimento convencional e em fluxo, avaliada pelo Teste t ( $\alpha = 0,05$ ). As soluções avaliadas pelo método convencional utilizando tubos de centrífuga de 50 mL, mesa agitadora e separação do sobrenadante com centrifugação, bem como pelo método de extração em fluxo utilizando o sistema da Figura 17 com colunas de 5 cm e 0,46 mL min<sup>-1</sup> de vazão estão detalhadas na Tabela 14.

Solução	Condições extração convencional	Condições em fluxo
CaCl <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	15 mL em 1 g de amostra de solo e agitação por 2 h.	8 mL de solução, 0,4 g de amostra.
NaOAC 1 mol L <sup>-1</sup> pH 5	30 mL na amostra de solo após extração com solução de CaCl <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> e agitação por 5 h.	16 mL de solução, após extração com solução de CaCl <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .
CH <sub>3</sub> COOH 0,11 mol L <sup>-1</sup>	40 mL em 1 g de amostra de solo e agitação por 16 h.	18 mL de solução, 0,4 g de amostra.
NH₂OH∙ HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup>	40 mL da solução recém preparada na amostra de solo após remoção da solução de $CH_3COOH 0,11 mol L^{-1} e$ agitação por 16 h.	18 mL de solução, após extração com solução de $CH_3COOH$ 0,11 mol L <sup>-1</sup> .

**Tabela 14 -** Soluções extratoras avaliadas para teores de Cd trocáveis e solúveis em ácido em procedimentos em batelada e em fluxo. Os procedimentos de extração foram propostos por Silveira et al. (2006) e por Rauret et al. (1999), respectivamente

O volume de solução em fluxo manteve a proporção solo:solução da extração convencional. Porém, adicionou-se na primeira fração o volume do sistema, considerado volume morto na extração, aproximadamente 2 mL. O volume de solução extratora teve sua eficiência de extração avaliada considerando a remoção de todo Cd extraível em CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou em CH<sub>3</sub>COOH 0,11 mol L<sup>-1</sup> de 0,4 g de amostra do PVAd. Para tanto, foram coletadas alíquotas sucessivas de 2 mL e o Cd em solução foi determinado por espectroscopia de absorção atômica em chama.

A eficiência da troca dos extratores foi avaliada por indicadores. No caso da extração com CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, monitorou-se a concentração de cálcio em sucessivas alíquotas de 2 mL após a troca da solução extratora para NaOAC 1 mol L<sup>-1</sup> pH 5. Na extração com CH<sub>3</sub>COOH 0,11 mol L<sup>-1</sup> a eficiência da troca foi avaliada por medidas de pH após a troca da solução extratora por NH<sub>2</sub>OH · HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

As exatidões dos procedimentos de extração convencionais foram comparadas pelo Teste t ( $\alpha = 0,05$ ) com os resultados de solos de referência Montana II, certificados pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) dos Estados Unidos. Os resultados obtidos pela extração em fluxo foram, por sua vez, comparados aos obtidos via procedimento convencional. A precisão foi avaliada por meio de repetições.

### 5.3. Resultados e Discussão

### 5.3.1. Sistema de extração

Para seleção da vazão, considerou-se principalmente a resistência da coluna de extração ao aumento de pressão. Consideraram-se também a supressão do fluxo e a frequência analítica. A vazão de 0,46 mL min<sup>-1</sup> foi adequada considerando que não houve ruptura ou vazamento, enquanto vazões de 1,1 e 1,5 mL min<sup>-1</sup> resultaram em vazamentos e rompimento das junções da coluna extração (Tabela 15).

		Areia	l			LVe	f	
Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Vazão efetiva (mL min <sup>-1</sup> )	DP (%)	Supressão (%)	n	Vazão efetiva (mL min <sup>-1</sup> )	DP (%)	Supressão (%)	n
0,2	0,16	16,5	20,0	5	0,16	18,2	20,0	5
0,46	0,44	3,2	4,3	5	0,40	17,0	13,0	5
1,1	1,09	5,0	0,9	5	-	-	-	0
1,5	1,37	3,3	8,7	5	-	-	-	0

**Tabela 15** - Seleção da vazão da bomba peristáltica. Alterações na vazão nominal foram avaliadas em colunas preenchidas com areia e com um LVef com elevado teor de argila (65%). DP = desvio padrão entre as repetições

Massas de até 0,4 g de amostra de solo não causaram efeitos de aumento de pressão ou vazamento. Considerou-se a maior massa dentre as adequadas porque são esperadas baixas concentrações de Cd nos extratos (Tabela 16). A massa de 0,6 g, embora tenha resultado em recuperação adequada, apresentou aumento de pressão e vazamento em uma das repetições (n=2). Para avaliação da recuperação, foi tomado como valor de referência o resultado do procedimento convencional, ambos realizados na proporção solo:solução 1:15 e a recuperação do Cd adicionado (20 mg kg<sup>-1</sup>) pelo método convencional foi de 89,7  $\pm$  0,8% (n=3).

Massa (g)	Cd extraído (mmol kg <sup>-1</sup> )	DP (%)	Recuperação (%)	n
0,2	0,131	3,9	73,5	3
0,4	0,146	0,7	82,2	3
0,6	0,168	1,0	94,2	2
0,8	-	-	-	-

**Tabela 16** - Resultados de Cd extraído com  $CaCl_2 0,1 mol L^{-1}$  com variação de massa de amostra de solo em sistema de extração em fluxo

Para avaliação da altura da coluna, considerou-se a recuperação do Cd extraído com CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> apresentada na Tabela 17, considerando a concentração de Cd na amostra de PVAd previamente contaminado com 20 mg kg<sup>-1</sup> de Cd. Colunas de 3,5; 5; 7,5 e 10 cm de altura não influenciaram a recuperação do Cd extraído com CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (Teste t,  $\alpha$ =0,05). Entretanto, colunas com 3,5 cm de altura apresentaram inadequada condição de fluidização, maior desvio padrão e recuperação em comparação com as demais alturas avaliadas. Assumindo o critério de menor volume interno da coluna para minimizar perda de extrato, optou-se pela coluna com 5 cm de altura.

**Tabela 17** - Alturas de coluna avaliadas e resultados de recuperação de Cd de amostra de PVAdpreviamente contaminado com  $0,178 \text{ mmol kg}^{-1}$  de Cd.

Altura (cm)	Cd extraído (mmol kg <sup>-1</sup> )	<b>DP</b> (%)	Recuperação (%)	n
10	0,162	0,8	91,0	3
7,5	0,163	1,4	91,6	2
5	0,160	1,5	90,0	3
3,5	0,155	4,8	87,0	3

#### 5.3.2. Eficiência da extração de teores disponíveis em fluxo e em batelada

Para avaliação do sistema de extração, foram consideradas as soluções extratoras tipicamente utilizadas em extrações sequenciais para a extração de teores disponíveis. Na Tabela 18 são apresentados os dados obtidos com extração convencional e em fluxo e a comparação com Teste t ( $\alpha = 0,05$ ). O sistema em fluxo apresentou resultados diferentes para as extrações com CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e com NaOAc 1 mol L<sup>-1</sup> pH 5, porém a soma do Cd extraído

com essas duas soluções foi equivalente ao resultado da extração convencional. Os resultados obtidos em fluxo com CH<sub>3</sub>COOH 0,11 mol L<sup>-1</sup> e com NH<sub>2</sub>OH· HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> foram equivalentes à extração convencional, assim como a soma destas duas frações. A fração extraível com CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi atribuída ao Cd trocável e não ao Cd solúvel em ácido. Já a fração extraível com solução de CH<sub>3</sub>COOH 0,11 mol L<sup>-1</sup> tende a solubilizar Cd trocável, solúvel em ácido e carbonatos, assim tem recuperação maior.

A recuperação total obtida nas frações que utilizam acetato de sódio ou ácido acético parece ter superestimado as concentrações de Cd e contribuiu para recuperações acima de 100%. Esses teores elevados foram atribuídos a uma heterogeneidade da amostra, concentrando o Cd de forma irregular no solo durante a etapa de incubação.

**Tabela 18** - Resultados de extração convencional e em sistema de extração em fluxo de amostras de PVAd previamente contaminado com 20 mg kg<sup>-1</sup> de Cd. Todos os resultados foram obtidos em triplicata. As soluções foram selecionadas com base nos procedimentos propostos por Silveira et al. (2006) e Rauret et al. (1999)

	C	onvenci	onal	Sist	ema em	fluxo	
Solução	Cd extraído (mmol kg <sup>-1</sup> )	DP (%)	Recuperação (%)	Cd extraído (mmol kg <sup>-1</sup> )	DP (%)	Recuperação (%)	Teste t
CaCl <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	0,163	4,1	91,4	0,147	2,4	82,7	0,03
NaOAc 1 mol L <sup>-1</sup> pH 5 – após extração com CaCl <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	0,017	8,4	9,6	0,040	4,8	22,2	0,00
Recuperação total	0,180	4,6	101,0	0,187	1,1	105,0	0,22
CH <sub>3</sub> COOH 0,11 mol L <sup>-1</sup>	0,183	1,3	102,6	0,183	3,7	101,5	0,86
NH2OH · HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> – após extração com CH3COOH 0,11 mol L <sup>-1</sup>	0,011	2,0	6,2	0.014	18,5	8,6	0,16
Recuperação total	0,194	1,4	108,8	0,197	2,3	111,0	0,23

A avaliação da eficiência de extração considerou também uma avaliação dinâmica da extração do Cd, em que a determinação na solução foi feita a cada 2 mL de extrato. O Cd do solo foi extraído eficientemente em cada uma das duas frações nos primeiros mililitros de extração (Figura 18). Assim, a proporção solo:solução da literatura, somada ao volume morto da coluna (2 mL) foi adequada também para a extração em fluxo do PVAd. O intervalo entre a troca de solução e a resposta de aumento de Cd extraído deve-se ao volume necessário para trocar a solução dentro da coluna, já que a indicação de troca de solução representa a entrada na solução na bomba peristáltica.

O desvio padrão, representado na Figura 18 pela barra de erros, é maior nas primeiras duas alíquotas de 2 mL, embora esse erro ao final da extração não seja de grandeza diferente do sistema convencional, como apresentado na Tabela 18. Fica evidente que após a troca de solução, indicada pela linha vertical, o aumento de Cd extraído deveu-se a formas de Cd extraíveis com NaOAc 1 mol L<sup>-1</sup> pH 5 que foram solubilizadas pelo meio ácido e correspondem a formas não extraíveis pr troca iônica com CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Na Figura 18 também é apresentado o teor de Ca no extrato após a troca de solução como indicador da eficiência de troca de solução. A troca foi considerada eficiente, o que foi evidenciado pela concentração de Ca, que decresce abruptamente nas primeiras três alíquotas de 2 mL, sendo próximo a zero após 6 mL da troca da solução.

Embora o Ca esteja naturalmente presente nos solos e seja extraível tanto com a solução de CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> quanto de NaOAc 1 mol L<sup>-1</sup> pH 5, a concentração de Ca na solução de CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> é duas ordens de grandeza maior do que a concentração na amostra de solo, o que não invalida o indicador. O Ca no PVAd extraído pelo método semi-total da USEPA SW-3051a (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2007) apresentou valores próximos de 8 mmol kg<sup>-1</sup> (MACHADO, 2013), o que em 0,4 g de solo seria 0,0032 mmol ou 1,6 mmol L<sup>-1</sup> de Ca em uma alíquota de 2 mL, considerando que todo Ca extraído pelo método semi-total seria extraído com 2 mL de CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, o que contribuiria com até 1,6% na solução de CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol<sup>-1</sup>.



**Figura 18** - Eficiência da extração de Cd em fluxo avaliada em alíquotas sucessivas de 2 mL considerando a troca de solução de CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> por NaOAc 1 mol L<sup>-1</sup> pH 5 (SILVEIRA et al., 2006). O Ca foi adotado como indicador da eficiência da troca de soluções e decresce abruptamente, evidenciando a eficiência.

Avaliação similar foi realizada para extração com CH<sub>3</sub>COOH 0,11 mol L<sup>-1</sup> seguida de NH<sub>2</sub>OH · HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> (Figura 19). Resultados similares ao anterior foram encontrados, em que o Cd extraído diminui abruptamente nos primeiros 4 mL de extração e que aumenta novamente após 4 mL da troca de solução. Novamente, esse aumento indica que a solução de NH<sub>2</sub>OH · HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> remove do solo Cd ligado em formas diferentes do que o CH<sub>3</sub>COOH 0,11 mol L<sup>-1</sup>, conforme preconiza o método de extração sequencial. No caso desses extratores, o pH foi adotado como indicador da troca de soluções, já que o pH da primeira solução é 2,2 e da segunda é próximo de 1. Após 2 mL da troca de solução o pH decresce, indicando que a troca de soluções foi eficiente.



**Figura 19** - Eficiência da extração de Cd em fluxo avaliada em alíquotas sucessivas de 2 mL considerando a troca de solução de CH<sub>3</sub>COOH 0,11 mol L<sup>-1</sup> por NH<sub>2</sub>OH · HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> (RAURET et al., 1999). O pH foi adotado como indicador da eficiência da troca de soluções e decresce após a troca, evidenciando a eficiência.

O conjunto de resultados indicou que a extração em fluxo foi adequada para os dois procedimentos experimentais avaliados. Utilizando como principal critério a equivalência dos resultados, a operacionalidade e a abrangência na literatura internacional, a metodologia de Rauret et al. (1999), que é conhecida como BCR em três etapas, destaca-se como procedimento mais adequado.

A principal vantagem do uso da metodologia proposta é a diminuição do tempo. A extração convencional requer 16 h de agitação e centrifugação em cada uma das duas etapas, o que é executável em fluxo em apenas 1 h. Outras vantagens são a baixa massa de amostra requerida, a minimização dos resíduos gerados e menor número de equipamentos requeridos.

A observação volumétrica da extração dinâmica mostra que o Cd é deslocado nos primeiros volumes de solução. Se considerarmos que o solo usado possui baixa capacidade de sorção, o risco de o metal ser deslocado a horizontes mais profundos seria real e com potencial de atingir corpos hídricos.

A metodologia BCR teve avaliada neste trabalho apenas as duas primeiras etapas, o que foi suficiente para extrair todo o Cd adicionado ao PVAd. Além disso, estas primeiras etapas compeendem as frações que representam o Cd com maior risco de liberação ao ambiente. A terceira etapa, que oxida a matéria orgânica, requer aquecimento (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ressuspensão em acetato de amônio 1 mol L<sup>-1</sup>) e os testes efetuados para aquecimento em fluxo não foram bemsucedidos. Problemas como formação de bolhas, caminhos preferenciais e obstrução da membrana filtrante impediram a completa avaliação desta terceira etapa.

Para padronização da comparação com outros procedimentos, os resultados pelo sistema convencional e proposto foram comparados utilizando o solo de referência Montana II, certificados pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) dos Estados Unidos (Tabela 19). Embora o valor certificado seja o total e estejam apresentados no adendo do certificado os valores lixiviáveis, a comparação deve ser feita com ressalvas, devido à diferença nos métodos de análise. Ainda assim, um solo certificado uniformiza a matriz de comparação com a literatura.

Montana II		Conven	cional		n fluxo	Teste t	
	Cd (mmol kg <sup>-1</sup> )	DP (%)	Recuperação (%)	Cd (mmol kg <sup>-1</sup> )	DP (%)	Recuperação (%)	
CH <sub>3</sub> COOH 0,11 mol L <sup>-1</sup>	0,351	6,9	73,0	0,255	14,8	52,9	0,02
NH <sub>2</sub> OH · HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> – após extração com CH <sub>3</sub> COOH 0,11 mol L <sup>-1</sup>	0,068	1,5	14,1	0,049	16,3	10,2	0,01
Total	0,419	5,8	87,1	0,304	14,9	63,1	0,03

**Tabela 19 -** Resultados de extração convencional e em fluxo obtidos para o solo certificado pelo NIST Montana II. Recuperação calculada em relação ao teor certificado, sendo o valor lixiviável relatado no adendo ao certificado de 79,5 até 85%

Os resultados com o Montana II indicaram pelo Teste t ( $\alpha = 0.05$ ) que há diferença entre as médias obtidas pelo procedimento convencional e em fluxo. A recuperação ficou próxima do valor relatado no adendo do certificado como lixiviável, que é de 79,5 até 85% do valor certificado como total. Embora não seja o mesmo método de extração, o valor lixiviável é mais pertinente de ser comparado com os resultados apresentados na Tabela 19 do que o valor total.

O reduzido tamanho de partícula do material certificado, 95% das partículas menores que 75µm, produziu a obstrução da passagem da solução, aumentando a pressão interna e reduzindo a vazão. Esse efeito produziu coeficientes de variação elevados e menor eficiência de extração. Efeitos similares foram também observados quando avaliadas amostras com elevado teor de argila.

Embora o sistema de extração tenha sido bem-sucedido com amostras de textura média, sua limitação com amostras argilosas e a impossibilidade de avaliar as frações ligadas a matéria orgânica limitou sua aplicação ao conjunto de seis amostras selecionadas neste trabalho. Dessa forma, optamos por realizar as determinações de extração sequencial (Seção 3 – Especiação temporal de cádmio em solos tropicais) em batelada.

### 5.4. Conclusões

O Cd presente em amostras de solo com textura média à arenosa foi extraído em sua totalidade usando o sistema em fluxo proposto. O sistema desenvolvido apresentou desempenho adequado na mistura das soluções com o solo e propiciou rápida troca de extratores, além de reduzir significativamente o volume de resíduos gerados, assim como o tempo de análise.

Tamanhos reduzidos de partícula ou concentrações elevadas de argila em amostras de solo são limitantes para o sistema proposto de extração dinâmica. A obstrução dos filtros e o estabelecimento de caminhos preferenciais levam à heterogeneidade na extração, além de poder resultar em vazamentos e rompimento dos canais de fluxo.

A maior variabilidade dos resultados em fluxo e alguma divergência entre os teores certificados e encontrados embasaram a opção pela extração convencional no ensaio de incubação, visando a preservar os resultados desse ensaio de longa duração.

# Referências

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction? **The Analyst**, London, v. 133, n. 1, p. 25–46, 2008.

BUANUAM, J. et al. On-line dynamic fractionation and automatic determination of inorganic phosphorus in environmental solid substrates exploiting sequential injection microcolumn extraction and flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 570, n. 2, p. 224–231, 2006.

FEDOTOV, P. S. et al. Accelerated fractionation of heavy metals in contaminated soils and sediments using rotating coiled columns. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 4, n. 2, p. 318–324, 2002.

FEDOTOV, P. S. et al. Dynamic extraction in rotating coiled columns, a new approach to direct recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1023, n. 2, p. 305–309, 2004.

FEDOTOV, P. S. et al. Continuous-flow fractionation of trace metals in environmental solids using rotating coiled columns. Some kinetic aspects and applicability of three-step BCR leaching schemes. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 7, n. 1, p. 22–28, 2005.

LÓPEZ-PERIAGO, J. E. et al. Copper retention kinetics in acid soils. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 72, n. 1, p. 63-72, 2008.

MACHADO, J. M. da C. **Avaliação da formação de sulfetos insolúveis na remediação de solos contaminados com cádmio e zinco**. 2013. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

MELCHERT, W. R.; REIS, B. F.; ROCHA, F. R. P. Green chemistry and the evolution of flow analysis. A review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 714, p. 8–19, 2012.

MIRÓ, M. et al. Dynamic flow-through approaches for metal fractionation in environmentally relevant solid samples. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 24, n. 8, p. 759–771, 2005.

RAPIN, F. et al. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 20, n. 8, p. 836–840, 1986.

RAURET, G. et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 1, p. 57–61, 1999.

ROSENDE, M. et al. Automatic flow-through dynamic extraction: A fast tool to evaluate charbased remediation of multi-element contaminated mine soils. **Talanta**, Amsterdam, v. 148, p. 686–693, 2016. SAVONINA, E. Y.; FEDOTOV, P. S.; LAPERDINA, T. G. Dynamic fractionation of mercury species in soils and bottom deposits using rotating coiled columns. **Journal of Analytical Chemistry**, New York, v. 66, n. 2, p. 119–124, 2011.

SAVONINA, E. Y.; FEDOTOV, P. S.; WENNRICH, R. Five-step dynamic fractionation of copper, zinc, and lead species in soils, silts, and bottom sediments using rotating coiled columns. **Journal of Analytical Chemistry**, New York, v. 61, n. 7, p. 702–708, 2006.

SILVEIRA, M. L. et al. Heavy metal sequential extraction methods-A modification for tropical soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 64, n. 11, p. 1929–1938, 2006.

TIPPING, E. et al. Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 57, n. 9, p. 1944–1946, 1985.

USEPA. **Method 3051a -** Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils: SW-846. Washington, DC,2007. 30 p.

WALLMANN, K. et al. Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 51, n. 1–4, p. 187–200, 1993.

ZHI, Z.; LIANG; RÍOS, A.; VALCÁRCEL, M. Direct determination of the cation-exchange capacity of soils with automatic sample pretreatment in a flow system. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 298, n. 3, p. 387–392, 1994.

# 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização das propriedades de sorção de Cd nos solos selecionados demonstrou a predominância de interações fracas e reversíveis, com potencial de dessorção para lixiviação ou absorção por plantas. Em concentrações de Cd no solo maiores do que a capacidade de sorção, o metal tende a precipitar em forma de sais, sendo prontamente solúveis, o que eleva o risco ambiental.

O estudo temporal indicou evidências fracas e variáveis de imobilização de Cd. Os resultados com tempos de incubação sugeriram que o Cd nos solos tem tendência a se ligar à matéria orgânica e óxidos minerais, ou permanecerem solúveis, com pequenas alterações na especiação nos meses seguintes. O tempo de incubação requerido para um equilíbrio entre Cd-solo pode ser algumas horas, embora poucas interações continuaram a ocorrer após até 4 meses em dois solos do conjunto

A estimativa de capacidade de sorção feita a partir de um ensaio simplificado de sorção tem potencial de aplicação em avaliações iniciais, rápidas e que demandam grande número de amostras. Ficou claro pelas análises estatísticas que os atributos do solo influenciam, mas não definem a capacidade de sorção.

As avaliações de dessorção em batelada e em sistema dinâmico apresentaram potencialidades para amostras de solo com textura média à arenosa e limitações para amostras argilosas. As principais limitações da extração dinâmica foram a maior variabilidade dos resultados e frequentes vazamentos, enquanto as principais vantagens de sua aplicação são a minimização da possibilidade de readsorção e a diminuição drástica no tempo do ensaio.

De modo geral, as interações do Cd com as amostras dos solos selecionados foram fracas, com grande risco de liberação para o ambiente e interação com a biota. Os solos mais intemperizados, os Latossolos, apresentaram resultados similares ou intercalados com os solos de outras classes, não havendo separação clara entre as classes de solo.

Os resultados do modelo apresentam potencialidade para aplicação na avaliação de risco ambiental. Essa avaliação deve considerar os parâmetros de exposição e inclui interpretação das adversidades ecológicas e ambientais esperadas e podem ser usadas para tomadas de decisão sobre o gerenciamento de risco. Os efeitos adversos levam em conta as fontes do risco, sua distribuição no ambiente e seu contato ou ocorrência com os receptores ecológicos. Além disso, aproximações para outros elementos podem ser realizadas, considerando as semelhanças ou diferenças típicas de reatividades do elemento no solo. Para tanto, deve-se avaliar se a concentração presente e estimar a capacidade de sorção do solo, o

que pode ser realizado por meio do modelo de predição. Além disso, em uma primeira avaliação, o tempo de contaminação não pode ser considerado como parâmetro para ocorrência de atenuação natural. As evidências foram indicativas de ligação do Cd com matéria orgânica e grupos trocáveis, ou permanência em formas solúveis.

APÊNDICES



Latossolo Vermelho Amarelo (LVA). Minerais identificados: caulinita (d = 0,72 nm em 12,5<sup>o</sup> 2 $\theta$ ; d = 0,354 nm em 25<sup>o</sup> 2 $\theta$ ; d = 0,237 nm em 37,5<sup>o</sup> 2 $\theta$ ); gibbsita (d = 0,477 em 19<sup>o</sup> 2 $\theta$ ); quartzo (d = 0,346 nm e d = 0,33 nm em 26-27<sup>o</sup> 2 $\theta$ ); zircão e silvita (d=0,311 e d=0,21 nm).



Latossolo Vermelho eutroférrico (LVef). Minerais identificados: caulinita (d = 0,72 nm em 12,50 2 $\theta$ ; d = 0,354 nm em 250 2 $\theta$ ; d = 0,237 nm em 37,50 2 $\theta$ ); gibbsita (d = 0,477 em 19° 2 $\theta$ ); hematita e goethita (d=0,269 e d=0,49 nm) de remoção ineficiente; quartzo (d = 0,346 nm e d = 0,33 nm em 26-27° 2 $\theta$ ); silvita (d=0,311 e d=0,21 nm) e anatásio (d=0,35 nm, d=0,237 e d=0,188 nm).

104

# **APÊNDICE A.** Difratogramas de raios-X dos seis solos.



Neossolo Quartzarênico (RQ). Minerais identificados: caulinita (d = 0,72 nm em 12,5<sup>o</sup> 2 $\theta$ ; d = 0,354 nm em 25<sup>o</sup> 2 $\theta$ ; d = 0,237 nm em 37,5<sup>o</sup> 2 $\theta$ ) e anatásio (d=0,252 nm).



Gleissolo Melânico (GM). Minerais identificados: caulinita (d = 0,72 nm em 12,5° 2 $\theta$ ; d = 0,354 nm em 25° 2 $\theta$ ; d = 0,237 nm em 37,5° 2 $\theta$ ); quartzo (d = 0,346 nm e d = 0,33 nm em 26-27° 2 $\theta$ ) e silvita (d=0,307).



Chernossolo Argilúvico (MT). Minerais identificados: caulinita (d = 0,72 nm em 12,5<sup>o</sup> 2 $\theta$ ; d = 0,354 nm em 25<sup>o</sup> 2 $\theta$ ; d = 0,237 nm em 37,5<sup>o</sup> 2 $\theta$ ); quartzo (d = 0,346 nm e d = 0,33 nm em 26-27<sup>o</sup> 2 $\theta$ ); silvita (d=0,311 e d=0,21 nm) e assimetria evidente do reflexo principal da caulinita em 0.7 nm, bem como um ombro nos ângulos baixos, indicando presença de 2:1 com pouca cristalinidade. Este comportamento sugere interestratificação da caulinita com mineral 2:1, provavelmente E/C.



Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf). Minerais identificados: caulinita (d = 0,72 nm em 12,5° 20; d = 0,354 nm em 25° 20; d = 0,237 nm em 37,5° 20); gibbsita (d = 0,477 em 19° 20); hematita e goethita (d=0,269 e d=0,49 nm) de remoção ineficiente; quartzo (d = 0,346 nm e d = 0,33 nm em 26-27° 20) e silvita (d=0,311 e d=0,21 nm).
	% CdCl <sub>2</sub>	% Cd- goethita	% Cd- gibbsita	% Cd- leonardita	Corg (g kg <sup>-1</sup> )	PESN	pH <sub>água</sub>	pH <sub>KCl</sub>	CTC (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	% areia	% silte	% argila	Si (g kg <sup>-1</sup> )	Al – total (g kg <sup>-1</sup> )	Al – DCB (g kg <sup>-1</sup> )	Al- oxalato (g kg <sup>-1</sup> )	Fe – total (g kg <sup>-1</sup> )	Fe- DCB (g kg <sup>-1</sup> )	Fe – oxalato $(g kg^{-1})$	Ki	$q_m$ (mmol kg <sup>-1</sup> )	<b>S</b> 1	S2
% CdCl <sub>2</sub>	1,00																						
% Cd-goethita	0,11	1,00																					
% Cd-gibbsita	0,55	-0,60	1,00																				
% Cd-leonardita	-0,92 **	-0,46	-0,22	1,00																			
Corg (g kg <sup>-1</sup> )	-0,57	-0,72	0,04	0,72	1,00																		
PESN	-0,50	0,67	-0,56	0,20	-0,25	1,00																	
$pH_{\mathrm{águar}}$	-0,37	0,38	-0,66	0,19	-0,31	0,45	1,00																
pH <sub>KCl</sub>	-0,57	0,31	-0,42	0,43	-0,22	0,76	0,78	1,00															
$CTC \;(mmol_c \; kg^{\text{-}1})$	-0,48	-0,07	-0,64	0,35	0,53	0,05	0,39	0,05	1,00														
% areia	0,57	0,17	-0,06	-0,54	-0,54	-0,50	0,31	-0,23	-0,04	1,00													
% silte	-0,39	-0,35	0,29	0,46	0,62	0,22	-0,59	-0,07	-0,06	-0,95 **	1,00												
% argila	-0,64	-0,07	-0,05	0,57	0,48	0,61	-0,17	0,36	0,09	-0,99	0,89 *	1,00											
Si (g kg <sup>-1</sup> )	-0,58	-0,11	-0,45	0,45	0,75	0,20	-0,11	-0,12	0,77	-0,56	0,52	0,56	1,00										
Al – total (g kg <sup>-1</sup> )	-0,59	0,27	-0,28	0,40	0,16	0,87 *	0,16	0,62	0,12	-0,84 *	0,63	0,90 *	0,43	1,00									
$Al-DCB\;(g\;kg^{\text{-}1})$	-0,66	0,13	-0,28	0,50	0,28	0,79	0,22	0,64	0,25	-0,84 *	0,62	0,90 *	0,50	0,98	1,00								
Al-oxalato (g kg <sup>-1</sup> )	-0,66	-0,17	-0,16	0,60	0,47	0,54	0,26	0,59	0,41	-0,75	0,57	0,81	0,53	0,83 *	0,92 **	1,00							
Fe – total (g kg <sup>-1</sup> )	-0,66	0,25	-0,46	0,44	0,16	0,83 *	0,49	0,76	0,39	-0,64	0,37	0,74	0,46	0,91 *	0,95 **	0,90 *	1,00						
$Fe - DCB (g kg^{-1})$	-0,57	0,13	-0,20	0,44	0,12	0,78	0,38	0,78	0,15	-0,70	0,46	0,78	0,27	0,92 **	0,96 **	0,92 **	0,95 **	1,00					
Fe – oxalato (g kg <sup>-1</sup> )	-0,79	0,09	-0,83 *	0,61	0,44	0,36	0,61	0,42	0,87 *	-0,15	-0,05	0,24	0,67	0,32	0,42	0,49	0,57	0,34	1,00				
Ki	-0,24	-0,29	-0,25	0,23	0,73	-0,34	-0,36	-0,60	0,67	-0,15	0,27	0,09	0,81	-0,15	-0,09	0,00	-0,14	-0,33	0,44	1,00			
$q_m (\mathrm{mmol}  \mathrm{kg}^{-1})$	-0,95 **	-0,31	-0,50	0,94 **	0,72	0,22	0,32	0,38	0,62	-0,41	0,29	0,45	0,62	0,35	0,45	0,55	0,46	0,36	0,84 *	0,43	1,00		
S1	0,69	0,45	0,40	-0,70	-0,77	0,05	-0,33	-0,17	-0,87 *	0,22	-0,15	-0,25	-0,70	-0,16	-0,33	-0,58	-0,41	-0,27	-0,83 *	-0,57	-0,84 *	1,00	
S2	-0,69	-0,45	-0,40	0,70	0,77	-0,05	0,33	0,17	0,87 *	-0,22	0,15	0,25	0,70	0,16	0,33	0,58	0,41	0,27	0,83 *	0,57	0,84 *	-1,00	1,00

**APÊNDICE B.** Correlação de Pearson entre as frações do ajuste de combinação linear dos dados de XANES na linha L<sub>III</sub> do Cd, atributos do solo e frações da extração sequencial.

\* e \*\*: correlações significativas com  $\alpha$ =0,05 e 0,01, respectivamente