

Sorção competitiva entre cádmio e cromo em Latossolo variando pH e eletrólito de suporte

Mara Lucia Lemke-de-Castro¹, Jácomo Divino Borges², Wilson Mozena Leandro²

¹ Universidade Estadual de Goiás, UnU Morrinhos, rua 14, 625, Jardim América, CEP 75650-000, Morrinhos-GO, Brasil. E-mail: maralemke@uol.com.br

² Universidade Federal de Goiás, Escola de Agronomia, Rod. Goiânia-Nova Veneza, km 0, Campus II Samambaia, CEP 74690-900, Goiânia-GO, Brasil. Caixa Postal 131. E-mail: jacomo.borges@gmail.com; wilson-ufg@bol.com.br

RESUMO

O uso de resíduos industriais, lodos e compostos em áreas agrícolas é bastante utilizado no Brasil, podendo esses resíduos adicionar metais tóxicos aos solos. Objetivou-se determinar a sorção competitiva entre os metais Cd^{2+} e Cr^{3+} no horizonte sub-superficial de um Latossolo Vermelho Acriférico típico, variando as condições de pH e presença ou ausência de eletrólito de suporte. Foram avaliados os ambientes: a) água deionizada sem eletrólito de suporte; b) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito de suporte; c) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) com pH ácido e d) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) com pH alcalino. Foram adicionados em 5,0 mL de solo, 50,0 mL de solução contendo os metais tóxicos, com diferentes concentrações, respeitando os limites estabelecidos na Resolução Conama nº 420/09. Ajustaram-se as isotermas de sorção de Freundlich no modelo linear. Efetuaram-se ajustes de regressão polinomial entre as concentrações dos teores dos metais na solução contaminante pela concentração na solução filtrada após o equilíbrio. Foi feita análise de Correlação entre o fator de retardamento (R) e o teor de óxidos e pH. O metal sorvido preferencialmente foi o Cr^{3+} . A presença de eletrólito de suporte e variação de pH não interferem na sorção competitiva de Cd^{2+} e Cr^{3+} .

Palavras-chave: aterro, contaminação, curtumes, metais pesados

Competitive sorption between cadmium and chromium in Oxisol varying pH and electrolyte support

ABSTRACT

The use of industrial waste sludge to agricultural areas is widely used in Brazil, may add toxic metals to soils. The objective was to determine the competitive sorption between metals Cd^{2+} and Cr^{3+} in sub-surface horizon of a Oxisol Typic Acrustox varying conditions of pH and the presence or absence of supporting electrolyte. Environments were evaluated: a) deionized water without supporting electrolyte, b) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.01 mol L^{-1}) as supporting electrolyte, c) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.01 mol L^{-1}) with an acid pH and d) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.01 mol L^{-1}) with an alkaline pH. Were added in 5.0 mL of soil, 50.0 mL of solution containing the toxic metal, with different concentrations, within the limits established in CONAMA Resolution 420/09. Set up the Freundlich sorption isotherms in the linear model. They were made adjustments polynomial regression between the concentrations of the levels of metals in solution by contaminant concentration in the filtered solution after equilibration. Correlation analysis was performed between the retardation factor (R) and oxides content and pH. The metal was preferentially sorbed Cr^{3+} . The presence of supporting electrolyte and pH variation did not affect the sorption of Cd^{2+} and competitive Cr^{3+} .

Key words: embankment, contamination, tannery, heavy metal

Introdução

O uso de resíduos industriais, seja na forma de lodo ou de águas residuárias, como fertilizante do solo é bastante comum. A prática da ferti-irrigação tornou-se uma ferramenta bastante utilizada pelas indústrias, a fim de dispor seus resíduos e, em contrapartida, melhorar as características químicas do solo, aumentando, conseqüentemente, a produtividade e reduzindo os custos com fertilizantes. Porém, esta prática precisa ser monitorada, a fim de evitar a contaminação do solo, das plantas e do lençol freático, principalmente por metais, que podem estar contidos nestes resíduos (Lemke-de-Castro et al., 2010).

A atividade dos metais pesados no solo é controlada por reações químicas e processos físicos e biológicos (Resende et al., 2007). A forma na qual determinado elemento encontra-se (forma solúvel ou insolúvel, precipitado como fase sólida, adsorvido especificamente, trocável, forma oclusa em óxidos de Fe, Al e Mn ou retido em material orgânico insolúvel) pode alterar a concentração do metal na solução do solo. Com base nestas informações, pode-se avaliar ou prever a labilidade (mobilidade ou disponibilidade) de um metal pesado (Amaral Sobrinho et al., 2009).

A solubilidade de óxidos metálicos é dependente do pH. De acordo com Almeida et al. (2008), a lixiviação de cátions diminui à medida que o pH do solo é aumentado. A imobilização química é uma técnica adotada para remediação de solos contaminados com metais pesados, que se baseia na adição de produtos de reação alcalina, como o calcário, visando reduzir a solubilidade do metal (Amaral Sobrinho et al., 2009).

A Resolução CONAMA nº 420/2009, dispõe sobre critérios e valores orientadores da qualidade do solo quanto a presença de substâncias químicas, e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por estas substâncias em decorrência da atividade antrópica. Para os metais cádmio e cromo, respectivamente, a Resolução CONAMA nº 420/2009 determina como valor de prevenção 1,3 e 75,0 mg kg⁻¹; para investigação agrícola 3,0 e 150,0 mg kg⁻¹; para investigação industrial 20,0 e 400,0 mg kg⁻¹; para investigação em águas subterrâneas 5,0 e 50,0 µg L⁻¹ (Brasil, 2009).

O termo sorção é utilizado por Oliveira Júnior & Regitano (2009), Oliveira et al. (2010a), Oliveira et al. (2010b) e Castro (2012) para definir os processos de retenção de forma geral, sem distinguir entre os processos de absorção, adsorção, precipitação e partição que ocorrem no solo. A sorção é o mecanismo mais importante na regulação da concentração de metais pesados na solução do solo (Castro, 2012).

Para Meurer et al. (2000), a sorção de íons em solos pode ser representada graficamente por isotermas de sorção, que relacionam a quantidade do íon sorvido à fase sólida (eixo y) com sua concentração na solução (eixo x), numa dada temperatura constante. Nos trabalhos de Shah et al. (2009) e Luo et al. (2010), a isoterma de Freundlich descreveu melhor os resultados que o modelo de Langmuir, avaliando sorção de cromo trivalente. Saqueto et al. (2010) verificaram que o modelo de Freundlich descreveu melhor os resultados para expressar a sorção de cádmio e cromo trivalente que o modelo de Langmuir; entretanto, para a sorção do Pb²⁺ o modelo de Langmuir foi melhor.

Embora a descrição de sorção seja facilitada quando se avalia somente um elemento ou molécula, na realidade, a retenção de cátions e ânions é um processo competitivo. Conseqüentemente, a composição iônica da solução exerce grande efeito na sorção desses íons às partículas do solo.

Objetivou-se verificar o comportamento de sorção competitiva entre os metais cádmio e cromo trivalente no horizonte sub-superficial de um Latossolo Vermelho Acriférico típico, variando as condições de pH e presença ou ausência de eletrólito de suporte; relacionar os resultados de sorção com a mineralogia e classificação do solo e verificar se a legislação brasileira é segura para prever a contaminação de águas subterrâneas pelos metais avaliados.

Material e Métodos

O solo foi coletado no município de Jataí-GO, nas coordenadas 17° 55' 15" S e 51° 42' 58" WGr. e segundo Rodrigues et al. (2011), é classificado como Latossolo Vermelho Acriférico típico. Foram coletadas amostras de solo deformadas, com três repetições, no horizonte diagnóstico subsuperficial Bw1, para evitar ou reduzir os efeitos de sorção produzidos pela matéria orgânica presente, geralmente em maior quantidade na superfície do solo, conforme descrito por Alleoni et al. (2009). Posteriormente, em laboratório, as amostras foram secas ao ar e peneiradas em peneira com malha de 2 mm obtendo-se, assim, as amostras de terra fina seca ao ar (TFSA).

Foram determinados os teores dos metais cádmio e cromo no solo, por espectrofotometria de absorção atômica, no Laboratório de Análise de Solos e Foliar (LASF) da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás. No mesmo laboratório foram determinados os atributos físicos e químicos do solo, bem como os teores de óxidos. As análises seguiram as metodologias preconizadas pela Embrapa (1997 e 1999).

Conforme descrito por Rodrigues (2008), foi realizada análise mineralógica da fração argila em difratômetro de raios-X, como complemento, para se avaliar o tipo de argilomineral que estava presente no solo. As análises de difratometria foram realizadas no laboratório de Mecânica das Rochas da divisão de Geotecnia de FURNAS - Centrais Elétricas SA, em Aparecida de Goiânia. As amostras de solo foram submetidas à moagem prévia em moinho orbital até a sua total fragmentação (100% passante na peneira 325 mesh), com o objetivo de obter material representativo de granulação bem fina, posteriormente, parte deste material foi conduzido ao laboratório de FURNAS.

Foram preparados quatro ambientes específicos para a realização dos ensaios: a) água deionizada sem eletrólito de suporte; b) CaCl₂·2H₂O (0,01 mol L⁻¹) como eletrólito de suporte; c) CaCl₂·2H₂O (0,01 mol L⁻¹) com pH ácido e d) CaCl₂·2H₂O (0,01 mol L⁻¹) com pH alcalino. A variação de pH foi ajustada com a solução NaOH 0,01 Mol_c até pH 8,5 na solução alcalina e com solução HCl 0,01 Mol_c até pH 3,0 na solução ácida. A utilização desta variação de pH justifica-se pelo fato do cromo trivalente precipitar em pH maior que 3,8 (Shah et al., 2009).

Todas as soluções contaminantes foram preparadas inicialmente em balão volumétrico, com capacidade para um litro, com água bideionizada. Foram separados 500 mL desta solução e adicionado 0,7351 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como eletrólito de suporte. Deste volume, foram separadas novamente duas alíquotas de 150 mL. Em uma alíquota adicionou-se solução de NaOH 0,01 Mol_c até pH 8,5 (foram consumidos 30 mL). Na outra alíquota adicionou-se solução de HCl 0,01 Mol_c até pH 3,0 (foram consumidos 10 mL).

As concentrações das soluções contaminantes foram preparadas em quatro grupos: testemunha (T), de referência (R), agrícola (A) e industrial (I). Foram utilizados o cloreto de cádmio como fonte de cádmio e sulfato de cromo como fonte de cromo. Estas concentrações foram baseadas na Resolução Conama nº 420/2009, que estabelece critérios e valores orientadores da qualidade do solo quanto a presença de substâncias químicas em decorrência de atividades antrópicas (Brasil, 2009). Foi calculada a quantidade de contaminante necessária para se obter a concentração do metal em avaliação, para atingir os valores orientadores na quantidade de amostra de solo utilizada, em função da massa específica do solo ($1,09 \text{ kg dm}^{-3}$).

Para o estabelecimento dos ensaios de sorção competitiva foram preparadas soluções na proporção 1:10 (solo : solução) em volume. O ensaio foi realizado também, nas mesmas condições, com os eletrólitos em separado, para verificar o comportamento destes metais quando monoespécie em comparação com a situação de competição entre eles. Foram colocados 5,0 mL de amostra de TFSA, em triplicata, em becheres de 250 mL. Em seguida, foram adicionados, com o auxílio de uma proveta, 50,0 mL da solução contendo os eletrólitos, nas concentrações e variações de ambientes descritos na Tabela 1.

Para proporcionar aumento de contato entre a solução e o solo, os becheres contendo as amostras foram agitados manualmente. Estes foram acondicionados e mantidos em caixa de isopor por um período de dez dias. Este período justifica-se pelo fato dos contaminantes, em situações reais, ficarem em contato com o solo por longos períodos, e também pelas observações de Oliveira Júnior & Regitano (2009), que constataram que algumas substâncias podem aumentar a sorção se o tempo de contato for aumentado. A temperatura no interior da caixa foi monitorada com o auxílio de um termômetro com cabo (termômetro de vacina), com visualização na parte externa da caixa.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, com três repetições, totalizando 144 parcelas assim especificadas:

- Quatro concentrações contaminantes: a) testemunha (T); b) de referência (R); c) agrícola (A) e d) industrial (I).

Tabela 1. Concentrações utilizadas no ensaio de sorção para as soluções contaminantes com os metais cromo e cádmio avaliados nos diferentes tratamentos

Tratamentos	Cádmio	Cromo
	(mg L ⁻¹)	
Testemunha (T)	0,1375	0,2625
Referência (R)	0,35	3,55
Agrícola (A)	0,6	12,375
Industrial (I)	1,35	17,125

- Três contaminantes: a) cádmio monoespécie; b) cromo monoespécie e c) cádmio e cromo em competição.
- Quatro ambientes: a) água deionizada sem eletrólito de suporte; b) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 mol L⁻¹) como eletrólito de suporte; c) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 mol L⁻¹) com pH ácido e d) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 mol L⁻¹) com pH alcalino.

Após o equilíbrio, fez-se a filtragem do sobrenadante, e as alíquotas foram transferidas para frascos de vidro e armazenadas sob refrigeração até o momento da determinação da concentração do metal em solução pela técnica da espectrofotometria de absorção atômica. A concentração do metal sorvido ao solo foi obtida pela Eq. 1.

$$C_s = (C_i - C_f) \cdot \left(\frac{\text{Vol}}{m} \right) \quad (1)$$

em que:

- C_s - concentração do metal sorvido ao solo (mg kg⁻¹);
- C_i e C_f - concentração inicial e final da solução (mg L⁻¹);
- Vol - volume da solução adicionada ao becher (L);
- m - massa da TFSA adicionada ao becher (kg).

Foram obtidas as concentrações sorvidas para cada valor de C_i nos diferentes ambientes, concentrações e presença de metais. De posse dessas informações, foram ajustadas as isothermas de sorção de Freundlich no modelo linear (Eq. 2), conforme descrito por Oliveira Júnior & Regitano (2009) e Castro (2012):

$$C_s = K_f \cdot C_w^N \quad (2)$$

em que:

- C_s - concentração do soluto sorvido (kg kg⁻¹);
- C_w - concentração do soluto em solução (mg L⁻¹);
- K_f e N - coeficiente e expoente da isoterma de Freundlich (adimensional).

Quando o expoente N for unitário, tem-se uma isoterma linear que corresponde a um caso especial da isoterma de Freundlich. Neste caso, segundo Oliveira Júnior & Regitano (2009), o coeficiente de proporcionalidade da isoterma de Freundlich é denominado de coeficiente de partição (K_d), sendo que K_d e K_r , neste caso, se equivalem, pois a sorção é linearmente proporcional à concentração da solução de equilíbrio. Conhecendo-se o coeficiente angular da isoterma de sorção linear (K_d) (equação 3), determinou-se o respectivo fator de retardamento (R) pelo emprego da Eq. 3:

$$R = 1 + \left(\frac{D_s}{P} \right) \cdot K_d \quad (3)$$

em que:

- R - fator de retardamento (adimensional);
- D_s - massa específica do solo (kg m⁻³);
- P - porosidade total do solo (m³ m⁻³);
- K_d - coeficiente de partição (m³ kg⁻¹).

Efetuarão-se ajustes de regressão polinomial entre as concentrações dos teores dos elementos metais tóxicos na solução contaminante (variável independente) pela concentração do metal na solução filtrada após o equilíbrio (variável dependente). O modelo foi avaliado pelo R^2 significativo a 1% de probabilidade, pelo teste de F. Posteriormente, foi realizada a análise de variância (ANOVA), a 5% de significância, através do Programa SAS, e aplicado o teste de Tukey ao nível de significância de 5% para comparação entre as médias do teor sorvido para cada metal avaliado e em competição, verificando as interações entre as variações de ambientes, concentração de solução contaminante e solo versus concentração.

Foi efetuada a análise de correlação linear entre o fator de retardamento (R) e o teor de óxidos e pH, comparando os elementos monoespécie e em competição, e também os diferentes ambientes avaliados.

Resultados e Discussão

Os teores de cádmio e cromo, no Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LVwf) utilizado no experimento foram, respectivamente, 1,0 e 62,5 mg kg⁻¹. Comparando com a Resolução Conama nº 420/09 (Brasil, 2009), verifica-se que ambos estão abaixo do valor de prevenção, porém o cromo está mais próximo de atingir o limite superior.

Os resultados das análises físicas do solo utilizado nos ensaios de sorção estão descritos na Tabela 2, na qual pode-se observar que houve uma alta porcentagem da fração argila, acima de 70%, concordando com as observações de Rodrigues (2008) em relação aos Latossolos. A maior concentração de fração argila favorece a sorção. De acordo com Reichardt & Timm (2004), esta fração possui a maior área específica e é, portanto, a mais ativa nos processos físico-químicos do solo. Calculando-se a atividade da fração argila, de acordo com Oliveira (2007), foram obtidos 51,8 cmol_c kg⁻¹, caracterizando alta atividade da fração argila (Ta).

Os resultados das análises de teores de óxidos (Tabela 3) sugerem que o Latossolo Vermelho Acriférrico típico é um solo gibbsítico/oxidico, com predominância de óxidos de ferro e alumínio, que possui baixa capacidade de retenção de cátions (Tabela 4) e que os valores do pH, tanto em água quanto em KCl, indicam uma acidez elevada, com predominância de cargas positivas. Esse conjunto de fatores (CTC, pH e ΔpH)

Tabela 2. Atributos físicos do LATOSSOLO VERMELHO Acriférrico típico (LVwf) avaliado nos ensaios de sorção de Cd²⁺ e Cr³⁺

Classe de solo	D _s ⁽¹⁾ (kg dm ⁻³)	D _p ⁽²⁾ (kg dm ⁻³)	P ⁽³⁾ (m ³ m ⁻³)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
LVwf	1,09	2,50	0,56	11,8	17,8	70,4

Fonte: Calil (2003); Embrapa (2004); Oliveira (2007); Rodrigues (2008)

⁽¹⁾ D_s = massa específica do solo; ⁽²⁾ D_p = massa específica de partículas; ⁽³⁾ P = porosidade total

Tabela 4. Atributos químicos do LATOSSOLO VERMELHO Acriférrico típico (LVwf) utilizado nos ensaios de sorção de Cd²⁺ e Cr³⁺

Classe de solo	S ⁽¹⁾ (cmol _c dm ⁻³)	T ⁽²⁾ (%)	V ⁽³⁾ (%)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	ΔpH	PCZ	C.O. ⁽⁴⁾ (g kg ⁻¹)
LVwf	0,35	3,65	9,59	3,80	5,00	+1,20	6,2	7,00

Fonte: Calil (2003); Embrapa (2004); Oliveira (2007); Rodrigues (2008); Rodrigues et al. (2011)

⁽¹⁾ S = Soma de bases; ⁽²⁾ T = Capacidade de troca catiônica; ⁽³⁾ V = Saturação por bases; ⁽⁴⁾ C.O. = Carbono Orgânico

Tabela 3. Teores de óxidos de alumínio, ferro, silício e titânio totais, seus somatórios, e índices K_i e K_r em amostra de LATOSSOLO VERMELHO Acriférrico típico (LVwf) utilizado nos ensaios de sorção de Cd²⁺ e Cr³⁺

Classe de solo	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ (%)	TiO ₂	Σóxidos ⁽¹⁾	K _i	K _r
LVwf	22,50	25,50	9,02	1,60	58,62	0,68	0,40

Fonte: Calil (2003); Embrapa (2004); Oliveira (2007); Rodrigues (2008)

⁽¹⁾ Σ óxidos = Somatório de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂

sugere que o Latossolo Vermelho Acriférrico típico deveria apresentar baixas retenções, porém os resultados encontrados foram o inverso, sinalizando que a mineralogia deste solo possui fatores que permitem uma adsorção específica.

Segundo Alleoni et al. (2009), os óxidos podem apresentar interfaces reversíveis quando em contato com soluções eletrolíticas, comportando-se com carga variável de acordo com o meio (caráter anfótero). A superfície oxidica consiste, principalmente, em radicais OH⁻ e OH⁻² que são ligados ao Fe³⁺ ou ao Al³⁺. Em valores baixos de pHs essas superfícies tendem a protonar-se para manter o equilíbrio do meio. Cátions divalentes ou trivalentes têm alta afinidade pelo oxigênio e, conseqüentemente, competem com o H⁺ nas superfícies oxidicas.

Observando-se o difratograma apresentado por Castro (2012), verifica-se a predominância mineralógica oxidica para o LVwf, destacando-se a gibbsita, a caulinita e a hematita, o que corrobora os resultados das análises do K_i (0,68) e do K_r (0,40). De acordo com Costa & Bigham (2009), a hematita facilmente estabelece substituição isomórfica do Fe²⁺ e Fe³⁺ pelo Cr³⁺, não sendo constatada esta afinidade de Fe²⁺ e Fe³⁺ com o Cd²⁺. Em subsuperfície o teor de matéria orgânica é menor e predominam reações de adsorção pelos óxidos de Fe, Al e Mn (Alleoni et al., 2009).

Os óxidos e hidróxidos são os principais responsáveis pela adsorção específica de metais no solo, e possuem capacidade variável de sorver cátions metálicos especificamente. Neste tipo de sorção, os íons penetram na estrutura do átomo e ligam-se com os grupos O e OH do solo, por meio de ligações covalentes (Amaral Sobrinho et al., 2009).

A identificação dos argilominerais que constituem o solo mostrou-se bastante importante, possibilitando verificar sua afinidade com os metais presentes nos resíduos contendo metais pesados e, ou, tóxicos que serão dispostos no solo. A classificação do solo mostra-se também um dado de suma importância para a definição de padrões de deposição de Cd²⁺ e Cr³⁺ no solo.

Conforme pode ser observado na Tabela 5, não houve diferença significativa, ao nível de 5% pelo teste de Tukey, de sorção para o metal cromo nos diversos ambientes avaliados, tanto em situação de competição com cádmio quanto monoespécie (R²). Considerando-se a avaliação pelo fator de retardamento (R), também não se verifica diferença

Tabela 5. Isotermas de sorção linear (Kd) e fator de retardamento (R) do cromo trivalente (Cr³⁺) e cádmio (Cd²⁺), monoespécie e em competição, nos diferentes ambientes avaliados

Ambientes	Kd	R ^{2*}	R	pH
Cr ³⁺ monoespécie a 24,5 °C (±2,5 °C)				
H ₂ O	9,0211	0,9998	18,56	3,80
CaCl ₂	8,9733	0,9998	18,47	3,80
Ácido	8,9465	0,9996	18,41	3,00
Alcalino	9,0001	0,9998	18,52	8,50
Cr ³⁺ em competição com Cd ²⁺ a 24,5 °C (± 2,5 °C)				
H ₂ O	9,2391	1,0000	18,98	3,80
CaCl ₂	9,1798	1,0000	18,87	3,80
Ácido	8,7319	0,9976	18,00	3,00
Alcalino	8,7616	0,9961	18,05	8,50
Cd ²⁺ monoespécie a 24,5 °C (± 2,5 °C)				
H ₂ O	9,1743	1,0000	18,86	3,80
CaCl ₂	8,7664	0,9801	18,06	3,80
Ácido	8,1610	0,9594	16,88	3,00
Alcalino	5,9042	0,8567	12,49	8,50
Cd ²⁺ em competição com Cr ³⁺ a 24,5 °C (± 2,5 °C)				
H ₂ O	7,8341	0,9966	16,25	3,80
CaCl ₂	7,0968	0,8870	14,81	3,80
Ácido	5,7315	0,9356	12,16	3,00
Alcalino	5,8236	0,9614	12,34	8,50

* Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste de F

significativa de sorção para o cromo entre os diversos ambientes, tanto monoespécie quanto em competição.

Comparando-se a sorção entre o cádmio em solução monoespécie e em competição com o metal cromo, pelo fator de retardamento, verifica-se que houve redução da sorção em ambiente competitivo em praticamente todos os meios avaliados, com exceção do meio alcalino que se manteve praticamente igual (Tabela 5). Este comportamento sugere que quando estes dois metais estão presentes em LVwf, a preferência de sorção é pelo cromo. A maior sorção de cromo em ambiente competitivo foi observada por Gomes et al. (2001). A menor sorção de cádmio em ambiente competitivo também foi descrita por Gomes et al. (2001) e Pierangeli et al. (2007).

No LVwf, a variação de pH e o uso ou não de eletrólito de suporte não afetaram significativamente a sorção de cádmio e cromo, tanto em ambiente competitivo quanto em monoespécie (Tabela 5). Esse efeito pode ser justificado pelos mecanismos de sorção que o cádmio utiliza, que são predominantemente eletrostáticos, com adsorção não específica (Linhares et al., 2009), tornando este elemento frágil frente à competição com cromo.

O efeito tamponante pode ser justificado pelas maiores concentrações de óxidos de Fe e Al, presentes neste solo, e também pela maior valência do cromo, justificada por Gomes et al. (2001). Na Tabela 6 é demonstrada a alta correlação entre a presença de óxidos e o fator de retardamento.

Um dos fatores que pode justificar a maior sorção do cromo em relação ao cádmio, possivelmente, seja o maior tamanho do cromo. De acordo com Saqueto et al. (2010), o cromo possui maior K_f que cádmio, sendo que o K_f está relacionado com a área do sólido, e isso justifica a maior afinidade de sorção por cromo. Esta preferência está intrinsecamente relacionada também à carga do cátion e à energia de hidratação, sendo que o cromo possui maior carga ou valência e menor raio iônico que o cádmio e, por conseguinte, maior energia de hidratação.

Tabela 6. Análise de Correlação linear entre o fator de retardamento (R) e o teor de óxidos e pH, comparando os elementos monoespécie e em competição, e os diversos ambientes avaliados

R	Óxidos	pH
Cd ²⁺ monoespécie	0,16	0,41
Cd ²⁺ em competição	0,93	-0,41
Cr ³⁺ monoespécie	0,89	-0,91
Cr ³⁺ em competição	0,87	-0,40
Ambientes	-	-
H ₂ O	0,76	-0,98
CaCl ₂	0,87	-0,95
Ácido	0,88	-0,93
Alcalino	0,95	-0,46

*Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste de F

Nesta pesquisa, o menor pH utilizado foi 3,0, em função das características ácidas dos resíduos de curtume, associadas às condições de pH baixo comuns em solos de cerrado. Procurou-se garantir que em pH 3,0 o cromo não seria precipitado, segundo Shah et al. (2009). Neste pH observou-se que a sorção foi maior que em pH 3,80 e pH 8,5, quando avaliada a solução testemunha em ambiente competitivo com cádmio. Porém, a dessorção de cromo foi observada apenas na testemunha. Nos demais tratamentos a sorção competitiva foi praticamente igual à sorção observada no elemento monoespécie (Tabela 5). O comportamento observado contradiz os resultados de Anwar et al. (2009) e Tito & Chaves (2009), pois à medida que o pH foi elevado, não se observou aumento da sorção. Segundo Batista et al. (2009), a maior sorção em pH ácido pode ser justificada pela presença de matéria orgânica.

Apesar de aumentar a sorção do metal no solo, à medida que foi aumentada a concentração da solução contaminante, aumentou também o teor deste metal no sobrenadante, evidenciando que se houver meio líquido o metal estará dissolvido e, portanto, poderá ser lixiviado. A vantagem dos Latossolos, de acordo com Santos (2006), é que normalmente são solos muito profundos, com espessura raramente inferior a um metro e, geralmente, bem drenados.

A substituição isomórfica do Fe²⁺ e Fe³⁺ pelo cromo na hematita, descrita por Costa & Bigham (2009), também é um mecanismo de sorção que justifica a maior afinidade do cromo frente ao cádmio. Desta forma, torna-se evidente a importância de identificação dos argilominerais que constituem o solo, verificando sua afinidade com os metais presentes nos resíduos que serão dispostos no solo.

A sorção exercida entre o LVwf estudado e os metais avaliados (cádmio e cromo) é do tipo específica, formando complexos de esfera interna (CEI) com os óxidos de Fe e Al predominando neste processo. Na Tabela 6 observa-se que há correlação positiva entre o fator de retardamento e os óxidos presentes no solo, enquanto que com o pH a correlação foi negativa em praticamente todas as situações avaliadas.

O caráter anfótero dos óxidos descrito por Alleoni et al. (2009), e a capacidade de protonar-se em baixos valores de pH observado por Costa & Bigham (2009), justificam porque a variação de pH não influenciou nos resultados, ocorrendo um tamponamento. A protonação das superfícies oxidicas, gerando radicais OH⁻ e OH⁻² permitiu a competição entre o hidrogênio e os cátions presentes, e o cátion trivalente apresentou maior força de atração que o cátion divalente em função de sua

maior valência, justificando, assim, a maior sorção de Cr^{3+} em ambiente competitivo com Cd^{2+} .

Observa-se que mesmo utilizando na solução contaminante a concentração de referência para o solo (menor concentração), descrita na Resolução Conama nº 420/09 (Brasil, 2009), foram excedidos no sobrenadante (C_w), em todos os ambientes avaliados, tanto com os elementos monoespécie, quanto em competição, os limites máximos de cromo ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) e cádmio ($5 \mu\text{g L}^{-1}$) permitidos para águas subterrâneas. Isso demonstra que a legislação não é segura para os elementos cromo e cádmio, se realizada disposição de resíduos contendo estes metais em LVwf, nas condições avaliadas.

A legislação para disposição de resíduos contendo Cd^{2+} e Cr^{3+} precisa considerar vários fatores técnicos para, então, compor um valor de referência. Dentre estes fatores técnicos a serem considerados, destacam-se a classificação do solo, identificação dos argilominerais, teor e qualidade da matéria orgânica presente.

Conclusões

A presença de eletrólito de suporte e variação de pH não interferem na sorção competitiva de cádmio e cromo em Latossolo Vermelho Acriférrico típico, nas condições avaliadas;

A mineralogia e classificação do solo demonstram grande importância no processo de sorção.

A legislação para disposição de resíduos contendo cádmio e cromo, da forma em que está redigida, não é segura para evitar a contaminação das águas subterrâneas, se realizada disposição de resíduos contendo estes metais em Latossolo Vermelho Acriférrico típico, nas condições avaliadas.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo aporte financeiro ao projeto de pesquisa “Retenção e transporte de metais pesados em solos agricultáveis do estado de Goiás”, coordenado pelo professor Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira, e pela concessão de bolsa de doutorado para a primeira autora.

Literatura Citada

- Alleoni, L. R. F.; Melo, J. W. V.; Rocha, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. (Eds.). Química e mineralogia do solo: parte II - aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 69-129.
- Almeida, H. C.; Ernani, P. R.; Albuquerque, J. A.; Mecabo Junior, J.; Almeida, D. Influência da adição de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose na lixiviação de cátions em um solo ácido. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 32, n. 4, p. 1775-1784, 2008. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000400042>>.
- Amaral Sobrinho, N. M. B. D.; Barra, C. M.; Lã, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. (Ed.). Química e mineralogia do solo: Parte II - Aplicações. 1.ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.249-312.
- Anwar, J.; Shafique, U.; Salman, M.; Wahhed-Uz-Zamam; Anwar, S.; Anzano, J. M. Removal of chromium (III) by using coal as adsorbent. Journal of Hazardous Materials, v.171, n.1/3, p.797-801, 2009. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.076>>. 28 Jul. 2011.
- Batista, A. P.; Romão, L. P.; Arguelho, M. L.; Garcia, C. A.; Alves, J. P.; Passos, E. A.; Rosa, A. H. Biosorption of Cr (III) using in natura and chemically treated tropical peats. Journal of Hazardous Materials, v.163, n.2-3, p.517-523, 2009. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.129>>.
- Brasil. Resolução Conama 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. 2009, Brasília. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2009. 16p.
- Calil, P. M. (Coord.). Levantamento de reconhecimento de alta intensidade dos solos, avaliação da aptidão agrícola e uso atual das terras da bacia de drenagem do Córrego das Pedras e do Ribeirão Jurubatuba no Estado de Goiás. Goiânia: AGENCIARURAL, 2003. 138p.
- Castro, M. L. L. Sorção competitiva entre cádmio e cromo em Latossolo de cerrado goiano. Goiânia: Universidade Federal de Goiás, 2012. 60p. Tese Doutorado.
- Costa, A. C. S. D.; Bigham, J. M. Óxidos de ferro. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. (Eds.). Química e mineralogia do solo: Parte I - Conceitos básicos. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.505-572.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Solos/Embrapa Informática Agropecuária/ Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Reunião de correlação, classificação e aplicação de levantamentos de solos da região Centro-Oeste - RCC-GO/MT. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2004. 104p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, n. 55).
- Gomes, P. C.; Fontes, M. P. F.; Silva, A. G. D.; Mendonca, E. D.; Netto, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. Soil Science Society of America Journal, v.65, n.4, p.1115-1121, 2001. <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2001.6541115x>>.
- Lemke-de-Castro, M. L.; Borges, J. D.; Oliveira, L. F. C.; Rodrigues, C.; Figueiredo, C. C.; Castro, W. J. Sorção de cromo em solos de cerrado goiano, Brasil Revista Ambiente & Água, v.5, n.2, p.133-143, 2010. <<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.143>>.
- Linhares, L. A.; Egreja Filho, F. B.; Oliveira, C. V. D.; Bellis, V. M. D. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.44, n.3, p.291-299, 2009. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2009000300011>>.

- Luo, Z.; Wadhawan, A.; Bouwer, E. J. Sorption behavior of nine chromium (III) organic complexes in soil. *International journal of Environmental Science and Technology*, v.7, n.1, p.1-10, 2010. <<http://dx.doi.org/10.1007/BF03326111>>.
- Meurer, E. J.; Rhenheimer, D.; Bissani, C. A. Fenômenos de superfície. In: Meurer, E. J. (Ed.). *Fundamentos de química do solo*. Porto Alegre: Genesis, 2000. p.77-108.
- Oliveira Júnior, R. S. D.; Regitano, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. (Ed.). *Química e mineralogia do solo*. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.187-248.
- Oliveira, L. F. C.; Lemke-de-Castro, M. L.; Rodrigues, C.; Borges, J. D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, n.8, p.848-855, 2010a. <<http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662010000800009>>.
- Oliveira, L. F. C.; Lemke-de-Castro, M. L.; Rodrigues, C.; Borges, J. D. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, n.7, p.776-782, 2010b. <<http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662010000700014>>.
- Oliveira, V. A. de (Coord.). *Manual técnico de pedologia*. 2.ed. Rio de Janeiro: IBGE, Coordenação de recursos naturais e estudos ambientais, 2007. 300p. (Manuais técnicos em Geociências, n. 4).
- Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Curi, N.; Costa, E. T. S.; Lima, J. M.; Marques, J. J. G. S. M.; Figueiredo, L. F. P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.31, n.4, p.819-826, 2007. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832007000400022>>.
- Reichardt, K.; Timm, L. C. *Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações*. Barueri/SP: Manole, 2004. 478p.
- Resende, M.; Curi, N.; Rezende, S. B. D.; Corrêa, G. F. *Pedologia: base para distinção de ambientes*. 5 ed. Lavras: UFLA, 2007. 322p.
- Rodrigues, C. Avaliação de dispersantes químicos e pré-tratamentos na determinação de argila de solos de mineralogia distintas. Goiânia: Universidade Federal de Goiás, 2008. 96p. Dissertação Mestrado.
- Rodrigues, C.; Oliveira, V. Á. D.; Silveira, P. M. D.; Santos, G. G. Chemical dispersants and pre-treatments to determine clay in soils with different mineralogy. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.35, n.5, p.1589-1596, 2011. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832011000500013>>.
- Santos, H. G. dos; Jacomine, P. K. T.; Anjos, L. H. C. dos; Oliveira, V. A. de; Oliveira, J. B. de; Coelho, M. R.; Lumbrreras, J. F.; Cunha, T. J. F. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306p.
- Saquete, K. C.; Salvador, N. N. B.; Battisti, M. V.; Machado, A. M. R. Estudo da remoção de Cd^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+} de soluções aquosas empregando a zeólita natural escolécita: uma abordagem cinética e termodinâmica. *Augmdomus*, v.2, n.1, p.49-59, 2010. <<http://revistas.unlp.edu.ar/domus/article/view/123>>. 30 Jan. 2012.
- Shah, B. A.; Shah, A. V.; Singh, R. R. Sorption isotherms and kinetics of chromium uptake from wastewater using natural sorbent material. *International journal of Environmental Science and Technology*, v.6, n.1, p.77-90, 2009. <<http://dx.doi.org/10.1007/BF03326062>>. 30 Jan. 2012.
- Tito, G. A.; Chaves, L. H. G. Adsorção de cromo (III) em bentonita natural. *Engenharia Ambiental*, v.6, n.3, p.291-305, 2009. <<http://ferramentas.unipinhal.edu.br/engenhariaambiental/include/getdoc.php?id=937&article=308&mode=pdf>>. 30 Jan. 2012.