

# Adsorção de metais pesados após calagem superficial em um Latossolo Vermelho sob sistema de plantio direto<sup>1</sup>

Heavy metals adsorption after surface lime in a Rhodic Hapludox under no-tillage system

Helio Antonio Wood Joris<sup>2</sup>, Adriel Ferreira da Fonseca<sup>3\*</sup>, Valter Yassuo Asami<sup>2</sup>, Cléver Briedis<sup>2</sup>, Paulo Rogério Borszowski<sup>2</sup> e Fernando José Garbuio<sup>4</sup>

**Resumo** - A influência da correção da acidez do solo sob sistema plantio direto (SPD) na adsorção de metais pesados é pouco conhecida. Este trabalho teve o objetivo de avaliar a adsorção de cádmio (Cd), níquel (Ni), cobre (Cu) e zinco (Zn) em um Latossolo Vermelho distrófico textura argilosa sem e com calagem superficial (4,5 t ha<sup>-1</sup> de calcário), manejado no SPD. O experimento foi instalado em 1998, no município de Ponta Grossa, PR. Após 10 anos, amostras de solo foram coletadas nas camadas 0-5; 5-10 e 10-20 cm e foram adicionadas doses crescentes de 0 a 180 mg L<sup>-1</sup> de Cd e Ni e de 0 a 180 mg L<sup>-1</sup> de Cu e Zn, em sistemas competitivos. Após equilíbrio, foi determinada a quantidade de metais adsorvidos. A calagem superficial no SPD aumentou o pH do solo em todas as camadas estudadas, resultando em incremento na adsorção de Cu, Zn, Cd e Ni, principalmente, na camada superficial. Ainda, a calagem alterou a dinâmica dos metais pesados no solo, sendo uma estratégia eficiente com potencial para minimizar problemas ambientais com Cu, Zn, Cd e Ni no SPD.

**Palavras-chave** - Acidez do solo. Adsorção. Latossolo vermelho.

**Abstract** - There are few researches about control of soil acidity and adsorption of heavy metals in no-till system (NTS). The aim of this study was evaluate the cadmium (Cd), nickel (Ni), copper (Cu) and zinc (Zn) adsorption in a Rhodic Hapludox, clayey, without and with surface liming (4.5 t ha<sup>-1</sup>) under NTS. The experiment was established in Ponta Grossa, PR, in 1998. After 10 years, soil samples were collected to adsorption study. Doses of 0 to 180 mg L<sup>-1</sup> of Cd and Ni, and of 0 to 180 mg L<sup>-1</sup> of Cu and Zn were added, in competitive systems. After the equilibrium, the quantity of heavy metals was measured. Surface liming increased soil pH in all studied layers, resulting in improve of Cu, Zn, Cd and Ni adsorptions, mostly in the superficial layer. Moreover, surface liming changed dynamics of heavy metals in soil, being an efficient strategy to minimize environmental problems associate with Cd, Ni, Cu and Zn in NTS.

**Key words** - Soil acidity. Adsorption. Rhodic Hapludox.

\* Autor para correspondência

<sup>1</sup>Recebido para publicação em 28/01/2011; aprovado em 03/06/2011

Trabalho realizado com recursos do PROAP/CAPES

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Área de concentração: Agricultura), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR, Brasil, hwjoris@yahoo.com.br, yassuo@ibest.com.br, cleverbriedis@yahoo.com.br, paulofapeagro@yahoo.com.br

<sup>3</sup>Departamento de Ciência do Solo e Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR, Brasil, adriel@uepg.br

<sup>4</sup>Instituto Federal Catarinense, Sombrio-SC, Brasil, fgarbuio@yahoo.com.br

## Introdução

O sistema plantio direto (SPD) tem sido uma estratégia eficiente para o controle da erosão e aumento da eficiência no uso de água e fertilizantes, pelo fato de melhorar os atributos químicos (RHEINHEIMER et al., 1998), físicos (SILVA; MIELNICZUK, 1997) e biológicos do solo (VENZKE FILHO et al., 2008). Trata-se de um sistema de produção mais sustentável, porém ainda persistem muitos desafios que necessitam ser mais bem investigados, inclusive, o melhor entendimento da dinâmica de metais nesse sistema e implicações ambientais (TRIPLETT; DICK, 2008).

O crescente desenvolvimento agrícola e industrial nas últimas décadas tem resultado em problemas ambientais decorrentes da geração de resíduos contendo elementos tóxicos, como os metais pesados. Nesse contexto, o cádmio (Cd) se destaca, sendo um metal pesado adicionado ao solo por meio do lixo urbano ou industrial, lodo de esgoto (GOMES et al., 2001) e fertilizantes fosfatados (MENDES et al., 2006), sendo facilmente absorvido e translocado pelas plantas, tendo potencial de entrar na cadeia alimentar humana (HOLMGREN et al., 1993). Por outro lado, o níquel (Ni), em pequenas quantidades, é um elemento essencial às plantas, porém em altas concentrações, torna-se fitotóxico (MALAVOLTA, 2006). A aplicação de resíduos urbanos no solo (como o lodo de esgoto) e certos fertilizantes fosfatados constitui importantes fontes poluidoras de Ni (MELLIS; CRUZ; CASAGRANDE, 2004). Com relação ao cobre (Cu) e zinco (Zn), apesar de serem micronutrientes, também são metais pesados e poluentes ambientais quando adicionados em grandes quantidades, decorrentes da utilização de corretivos, fertilizantes e defensivos na camada arável (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O estudo da química de metais pesados é importante, inclusive, devido ao fato de a adsorção de Cu e Zn ocorrer de maneira competitiva pelos mesmos sítios de adsorção nas partículas orgânicas e minerais (WANG; HARRELL, 2005), similarmente ao que também ocorre com Cd e Ni (KOOKANA; NAIDU, 1997). Levando-se em consideração que há competitividade pelos mesmos sítios de adsorção nas frações orgânicas e minerais do solo (PÉREZ-NOVO et al., 2008), maior ou menor mobilidade dos metais pesados será influenciada pelos atributos do solo, como teor e tipo de argila (MOREIRA et al., 2008), pH (NAIDU; SUMNER; HARTER, 1998), capacidade de troca de cátions (CTC) (HOODA; ALLOWAY, 1998), teor de matéria orgânica (WANG; HARRELL, 2005), dentre outros, que governarão as reações de sorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução (NASCIMENTO; XING, 2006).

Considerando que a calagem no SPD pode afetar diretamente os atributos químicos, físicos e biológicos do solo, este trabalho tem como objetivos (i) avaliar a adsorção competitiva de Cd, Ni, Cu e Zn em amostras de um solo manejado há 10 anos no SPD; e (ii) buscar as correlações entre o comportamento adsorptivo destes metais e os atributos químicos do solo relacionados à geração de cargas negativas em solos tropicais: pH, CTC, carbono orgânico total (COT) e carbono em água quente (CAQ).

## Material e métodos

O experimento foi realizado na Fazenda Regina (25°08'49.53" S, 50°06'23.59" W), município de Ponta Grossa (PR), em um Latossolo Vermelho distrófico textura argilosa (580 g kg<sup>-1</sup> de argila na camada 0-20 cm). A calagem foi realizada em junho de 1998, sem incorporação, na dose de 4,5 t ha<sup>-1</sup>, visando elevar a saturação por bases a 70%.

O delineamento experimental utilizado foi de blocos completos ao acaso, em arranjo de parcelas subdivididas, com seis repetições. Os tratamentos principais foram: sem e com calagem (4,5 t ha<sup>-1</sup> de calcário). Os tratamentos secundários consistiram na adição de Cd com Ni e Cu com Zn, nas seguintes concentrações: 0; 30; 60; 90; 120; 150 e 180 mg L<sup>-1</sup>, em doses combinadas de Cd<sub>0</sub>Ni<sub>180</sub>, Cd<sub>30</sub>Ni<sub>150</sub>, Cd<sub>60</sub>Ni<sub>120</sub>, Cd<sub>90</sub>Ni<sub>90</sub>, Cd<sub>120</sub>Ni<sub>60</sub>, Cd<sub>150</sub>Ni<sub>30</sub>, Cd<sub>180</sub>Ni<sub>0</sub>, Cd<sub>0</sub>Ni<sub>0</sub>, para cádmio e níquel; e de Cu<sub>0</sub>Zn<sub>180</sub>, Cu<sub>30</sub>Zn<sub>150</sub>, Cu<sub>60</sub>Zn<sub>120</sub>, Cu<sub>90</sub>Zn<sub>90</sub>, Cu<sub>120</sub>Zn<sub>60</sub>, Cu<sub>150</sub>Zn<sub>30</sub>, Cu<sub>180</sub>Zn<sub>0</sub>, Cu<sub>0</sub>Zn<sub>0</sub> para cobre e zinco.

Foram coletadas, para cada tratamento principal, amostras de solo das camadas 0-5; 5-10 e 10-20 cm. Essas amostras foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 40 °C durante 48 horas, moídas e peneiradas em peneira de malha de 2,0 mm. Na sequência, foram determinados os seguintes atributos: (i) pH em solução de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) 0,01 mol L<sup>-1</sup>, COT pelo método Walkley-Black, cátions trocáveis [cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K) e alumínio (Al)] e acidez potencial (H+Al), empregando-se os métodos propostos por Pavan et al. (1992); (ii) CAQ, conforme Schinner (1995). A capacidade de troca de cátions efetiva (CECe) foi estimada pela soma dos cátions trocáveis. A CTC (a pH 7,0) foi estimada pela soma das concentrações de Ca, Mg e K trocáveis e acidez potencial. Os teores de sódio (Na) trocável, devido ao fato de terem sido menores que 1,0 mmol kg<sup>-1</sup>, não foram considerados para fins de cálculos da CTCe e CTC.

Para os estudos de adsorção competitiva, foram pesados 1,0 g de solo e adicionados 10 mL das soluções

contendo as doses combinadas, utilizando-se como eletrólito suporte  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Na sequência, as amostras foram acondicionadas em tubos para centrifugação, agitadas em agitador horizontal durante 24 horas (150 oscilações por minuto) e centrifugadas a 4.000 rotações por minuto, durante 15 minutos (Moreira et al., 2008). As concentrações de Cd, Ni, Cu e Zn presentes na solução em equilíbrio foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, com atomização em chama, correspondendo à quantidade ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em equilíbrio com a fase adsorvida.

Os resultados foram submetidos à análise exploratória, a qual indicou que não houve necessidade de transformação de escala dos dados. Procedeu-se à análise estatística univariada de acordo com o modelo de experimento em blocos casualizados com parcelas subdivididas. Nos casos de F significativo ( $P < 0,05$ ), foi aplicado o teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ) para comparar o efeito das combinações de doses dos metais pesados. Foram realizadas análises de correlação simples de Pearson ( $P < 0,05$ ) entre os atributos químicos do solo e as quantidades de Cd, Ni, Cu e Zn adsorvidos.

## Resultados e discussão

### Condições do solo para implantação do estudo de adsorção

Aproximadamente 10 anos após a calagem superficial, foi observado aumento no pH do solo em todas as camadas estudadas (TAB. 1). Esse aumento no

pH se deve à reação do corretivo, liberando íons  $\text{OH}^-$  e consumindo próton ( $\text{H}^+$ ). Na medida em que o calcário foi se solubilizando, houve incremento dos teores de Ca e Mg no solo, aumentando a CTCe nas camadas 0-5 e 5-10 cm (TAB. 1). A correção da acidez do solo e melhoria nos teores de Ca e Mg nas camadas abaixo do local de aplicação do calcário, no SPD, é fato bem conhecido e tem sido influenciado, principalmente, pela dose e tempo de aplicação do corretivo (CAIRES; BANZATO; FONSECA, 2000; CAIRES et al., 2005). Ainda, por se tratar de um solo com predominância de cargas elétricas variáveis, a elevação no pH pode ter resultado em aumento de cargas negativas (CAMARGO et al., 1997; NAIDU; SUMNER; HARTER, 1998), favorecendo a capacidade adsorção de metais pesados catiônicos.

A calagem, após 10 anos, não alterou as concentrações de COT e CAQ (TAB. 1). Todavia, o acúmulo de materiais orgânicos na superfície do solo manejado no SPD tende a resultar, com o passar dos anos, em gradiente de carbono (C) no solo (TRIPLETT; DICK, 2008). O atributo CAQ tem sido utilizado como um dos indicadores mais sensíveis às alterações na dinâmica do C no solo (GHANI; DEXTER; PERROTT, 2003). Porém, no presente estudo, a calagem superficial no SPD, após 10 anos, não alterou nem mesmo as formas mais lábeis de C (indicados pelo CAQ), em situação de solo de textura argilosa.

### Adsorção de cádmio e níquel

Nas camadas 0-5 e 5-10 cm, a calagem aumentou a adsorção de cádmio e níquel em todos os sistemas de doses crescentes de Cd e decrescentes de Ni (FIG. 1). Na

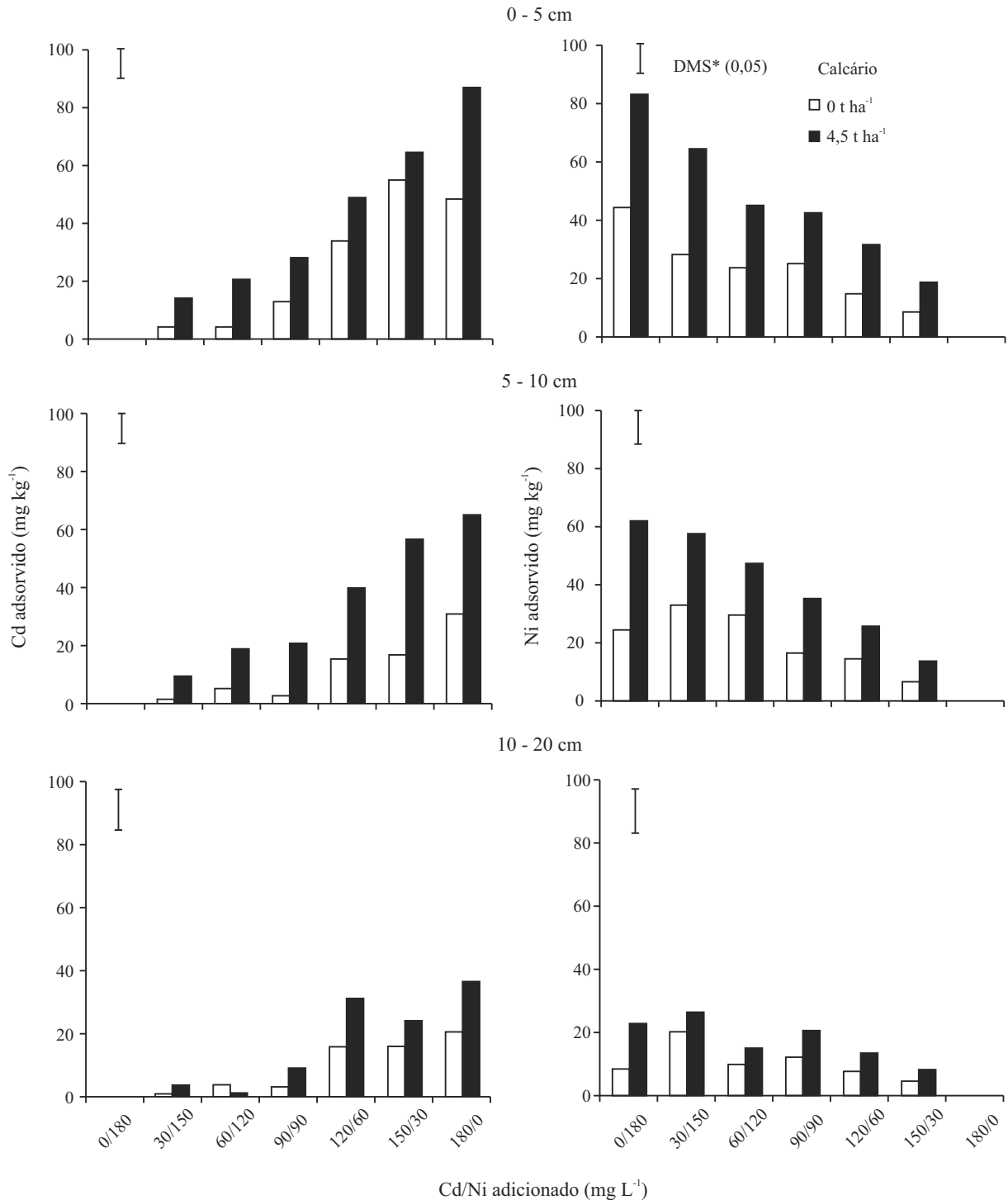
**Tabela 1** - Atributos das frações orgânicas e minerais do solo, 10 anos após a calagem superficial, antes do início do estudo de adsorção dos metais

Tratamento	pH ( $\text{CaCl}_2$ )	CTC	CTCe	COT	CAQ
		----- $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ -----		$\text{g kg}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1}$
<i>Camada 0-5 cm</i>					
Sem calcário	4,6 b	100 a	25 b	25 a	0,49 a
4,5 t $\text{ha}^{-1}$ calcário	5,3 a	105 a	61 a	25 a	0,27 a
<i>Camada 5-10 cm</i>					
Sem calcário	4,7 b	105 a	22 b	18 a	0,49 a
4,5 t $\text{ha}^{-1}$ calcário	5,5 a	103 a	51 a	19 a	0,42 a
<i>Camada 10-20 cm</i>					
Sem calcário	4,6 b	105 a	26 a	22 a	0,45 a
4,5 t $\text{ha}^{-1}$ calcário	5,1 a	97 a	30 a	18 a	0,48 a

CTC: capacidade de troca de cátions. CTCe: CTC efetiva. COT: carbono orgânico total. CAQ: carbono em água quente; Médias seguidas por letras iguais nas colunas, para cada camada, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ )

camada 10-20 cm, o aumento foi observado apenas nas maiores doses de Cd (FIG. 1). A adsorção de Ni também foi incrementada pela calagem, em maior magnitude que a

adsorção de Cd, principalmente nas camadas superficiais de 0-5 e 5-10 cm (FIG. 1). O aumento do pH, com a calagem, pode ter promovido a formação de sítios



**Figura 1** - Adsorção competitiva de Cd e Ni na presença e ausência de calcário, considerando diferentes camadas em sistema plantio direto. \*: diferença mínima significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha < 0,05$ )

específicos de adsorção de Ni nas camadas superficiais, proporcionando, possivelmente, maior adsorção deste elemento quanto comparado ao Cd. Ainda, a adsorção de Cd foi incrementada tanto com a adição de doses deste elemento quanto com a calagem (FIG. 1). Os atributos que mais influenciaram a adsorção de Cd e Ni no solo foram pH e CTCe (TAB. 2; TAB. 3), concordando com outros trabalhos (APPEL; MA, 2002; GOMES et al., 2001; PIERANGELI et al., 2003). O aumento no pH do solo promovido pela calagem favoreceu a adsorção de Cd, pelo fato de o pH ser o atributo que mais influencia o comportamento de Cd e Ni nos solos intemperizados (FONTES; ALLEONI, 2006; MELLIS; CRUZ; CASAGRANDE, 2004).

Apesar da maior importância dos atributos pH, CTC (GOMES et al., 2001) e mineralogia (APPEL; MA, 2002) na sorção de metais pesados no solo, a adsorção de Cd e Ni no presente estudo também pode

ter sido favorecida pelo aumento das concentrações de COT na camada superficial, devido à interação entre metal e substâncias húmicas (SPARKS, 2003). Isso pode explicar, em partes, o fato de terem sido observadas menores quantidades adsorvidas tanto para Cd quanto para Ni na camada 10-20 cm, quando comparada às demais camadas (FIG. 1). Outra explicação seria o fato de a faixa de pH observada (cerca de 4,8) na camada 10-20 cm não alterar o comportamento de Cd no solo (LINDSAY, 1979), diferentemente da faixa de pH normalmente encontrada nas camadas de 0-5 e 5-10 cm (TAB. 1).

No SPD, tem sido observado aumento da concentração de ácidos orgânicos (que podem complexar cátions metálicos, como Cd e Ni), porém, sem ocorrer adsorção desses elementos na fase sólida do solo (PAVINATO; ROSOLEM, 2008). Isso pode explicar a correlação negativa observada entre o COT do solo e as quantidades adsorvidas de Cd e Ni (TAB. 2; TAB. 3).

**Tabela 2** - Coeficientes de correlação de Pearson entre cádmio adsorvido e atributos químicos do solo em diferentes camadas

	-----Cádmio/níquel adicionado (mg L <sup>-1</sup> )-----						
	0/180	30/150	60/120	90/90	120/60	150/30	180/0
<i>Camada 0-5 cm</i>							
pH	-	0,78**	0,76**	0,58*	0,25 <sup>NS</sup>	-0,18 <sup>NS</sup>	0,87**
COT	-	-0,05 <sup>NS</sup>	-0,14 <sup>NS</sup>	0,04 <sup>NS</sup>	0,19 <sup>NS</sup>	0,41 <sup>NS</sup>	-0,20 <sup>NS</sup>
CAQ	-	-0,38 <sup>NS</sup>	-0,48 <sup>NS</sup>	-0,31 <sup>NS</sup>	-0,22 <sup>NS</sup>	0,35 <sup>NS</sup>	-0,47 <sup>NS</sup>
CTC	-	-0,03 <sup>NS</sup>	0,15 <sup>NS</sup>	-0,03 <sup>NS</sup>	0,34 <sup>NS</sup>	0,26 <sup>NS</sup>	-0,10 <sup>NS</sup>
CTCe	-	0,48 <sup>NS</sup>	0,30 <sup>NS</sup>	0,34 <sup>NS</sup>	0,48 <sup>NS</sup>	0,41 <sup>NS</sup>	0,37 <sup>NS</sup>
<i>Camada 5-10 cm</i>							
pH	-	0,66*	0,63*	0,75**	0,75**	0,70*	0,68*
COT	-	-0,23 <sup>NS</sup>	0,05 <sup>NS</sup>	-0,06 <sup>NS</sup>	0,02 <sup>NS</sup>	0,08 <sup>NS</sup>	-0,06 <sup>NS</sup>
CAQ	-	-0,27 <sup>NS</sup>	-0,30 <sup>NS</sup>	-0,41 <sup>NS</sup>	-0,34 <sup>NS</sup>	-0,42 <sup>NS</sup>	-0,30 <sup>NS</sup>
CTC	-	-0,17 <sup>NS</sup>	-0,21*	-0,31 <sup>NS</sup>	-0,12 <sup>NS</sup>	-0,10 <sup>NS</sup>	-0,01 <sup>NS</sup>
CTCe	-	0,51 <sup>NS</sup>	0,64*	0,57*	0,71**	0,73**	0,60*
<i>Camada 10-20 cm</i>							
pH	-	0,40 <sup>NS</sup>	0,03 <sup>NS</sup>	0,65*	0,42 <sup>NS</sup>	0,48 <sup>NS</sup>	0,27 <sup>NS</sup>
COT	-	-0,65*	0,35 <sup>NS</sup>	-0,74**	-0,49 <sup>NS</sup>	-0,60*	-0,62*
CAQ	-	0,35 <sup>NS</sup>	0,48 <sup>NS</sup>	0,36 <sup>NS</sup>	0,06 <sup>NS</sup>	-0,04 <sup>NS</sup>	0,22 <sup>NS</sup>
CTC	-	-0,08 <sup>NS</sup>	0,21 <sup>NS</sup>	-0,05 <sup>NS</sup>	-0,07 <sup>NS</sup>	0,45 <sup>NS</sup>	-0,16 <sup>NS</sup>
CTCe	-	0,20 <sup>NS</sup>	-0,70*	0,18 <sup>NS</sup>	0,53 <sup>NS</sup>	0,01 <sup>NS</sup>	0,17 <sup>NS</sup>

COT: carbono orgânico total. CAQ: carbono em água quente. CTC: capacidade de troca de cátions. CTCe: CTC efetiva. NS: não significativo. \*:  $P < 0,05$ . \*\*:  $P < 0,01$

**Tabela 3** - Coeficientes de correlação de Pearson entre níquel adsorvido e atributos químicos do solo em diferentes camadas

	Cádmio/níquel adicionado (mg L <sup>-1</sup> )						
	0/180	30/150	60/120	90/90	120/60	150/30	
<i>Camada 0-5 cm</i>							
pH	0,42 <sup>NS</sup>	0,82**	0,68*	0,63*	0,87**	0,79*	-
COT	-0,04 <sup>NS</sup>	0,01 <sup>NS</sup>	-0,01 <sup>NS</sup>	-0,06 <sup>NS</sup>	-0,22 <sup>NS</sup>	-0,15 <sup>NS</sup>	-
CAQ	-0,57*	-0,39 <sup>NS</sup>	-0,35 <sup>NS</sup>	-0,35 <sup>NS</sup>	-0,45 <sup>NS</sup>	-0,40 <sup>NS</sup>	-
CTC	0,51 <sup>NS</sup>	-0,01 <sup>NS</sup>	-0,32 <sup>NS</sup>	-0,09 <sup>NS</sup>	0,00 <sup>NS</sup>	0,06 <sup>NS</sup>	-
CTCe	0,77**	0,45 <sup>NS</sup>	0,18 <sup>NS</sup>	0,33 <sup>NS</sup>	0,45 <sup>NS</sup>	0,54 <sup>NS</sup>	-
<i>Camada 5-10 cm</i>							
pH	0,82**	0,56 <sup>NS</sup>	0,63*	0,75**	0,80**	0,55 <sup>NS</sup>	-
COT	-0,27 <sup>NS</sup>	-0,06 <sup>NS</sup>	-0,22 <sup>NS</sup>	-0,04 <sup>NS</sup>	-0,20 <sup>NS</sup>	0,09 <sup>NS</sup>	-
CAQ	-0,51 <sup>NS</sup>	-0,31 <sup>NS</sup>	-0,26 <sup>NS</sup>	-0,45 <sup>NS</sup>	-0,25 <sup>NS</sup>	-0,38 <sup>NS</sup>	-
CTC	-0,39 <sup>NS</sup>	-0,21 <sup>NS</sup>	-0,48 <sup>NS</sup>	-0,19 <sup>NS</sup>	-0,17 <sup>NS</sup>	-0,17 <sup>NS</sup>	-
CTCe	0,48 <sup>NS</sup>	0,41 <sup>NS</sup>	0,27 <sup>NS</sup>	0,51 <sup>NS</sup>	0,50 <sup>NS</sup>	0,52 <sup>NS</sup>	-
<i>Camada 10-20 cm</i>							
pH	0,27 <sup>NS</sup>	0,32 <sup>NS</sup>	-0,01 <sup>NS</sup>	0,27 <sup>NS</sup>	0,22 <sup>NS</sup>	0,38 <sup>NS</sup>	-
COT	-0,33 <sup>NS</sup>	-0,20 <sup>NS</sup>	-0,55 <sup>NS</sup>	-0,60*	-0,66*	-0,62*	-
CAQ	0,28 <sup>NS</sup>	0,63*	-0,03 <sup>NS</sup>	0,33 <sup>NS</sup>	0,05 <sup>NS</sup>	0,01 <sup>NS</sup>	-
CTC	-0,33 <sup>NS</sup>	-0,20 <sup>NS</sup>	-0,54 <sup>NS</sup>	-0,60 <sup>NS</sup>	-0,66*	-0,62*	-
CTCe	0,16 <sup>NS</sup>	-0,54 <sup>NS</sup>	0,19 <sup>NS</sup>	0,10 <sup>NS</sup>	0,06 <sup>NS</sup>	0,14 <sup>NS</sup>	-

COT: carbono orgânico total. CAQ: carbono em água quente. CTC: capacidade de troca de cátions. CTCe: CTC efetiva. NS: não significativo. \*:  $P < 0,05$ . \*\*:  $P < 0,01$

### Adsorção de cobre e zinco

A calagem aumentou a adsorção tanto de Cu quanto de Zn, principalmente nas camadas 0-5 e 5-10 cm (FIG. 2). Na camada 10-20 cm, a adsorção de Cu e Zn foi favorecida pela calagem apenas quando elevadas doses (150 e 180 mg L<sup>-1</sup>) destes metais foram aplicadas. Apesar de a calagem ter proporcionado maior adsorção dos metais, a quantidade adsorvida de Cu em relação à Zn foi maior em todos os tratamentos e camadas estudadas (FIG. 1). Isso evidencia maior afinidade para adsorção de Cu frente ao Zn. Agbenin e Olojo (2004) atribuíram o provável controle da solubilidade de Cu à sua complexação e/ou, à adsorção específica de Cu à matéria orgânica e óxidos amorfos. Em estudo de adsorção competitiva (Cu vs. Zn), o Cu tem sido adsorvido preferencialmente e a presença deste metal afeta a retenção de Zn (AGBENIN; OLOJO, 2004; ARIAS et al., 2006; NASCIMENTO; FONTES, 2004; SIPOS et al., 2008). Isso se deve ao fato de o Cu possuir maior seletividade nas superfícies coloidais, resultando em alta energia de ligação e estabilidade pela formação de complexos de esfera interna (SPARKS, 2003). Moreira e Alleoni (2010) estudaram a adsorção de Cu, Zn, Cd e Ni

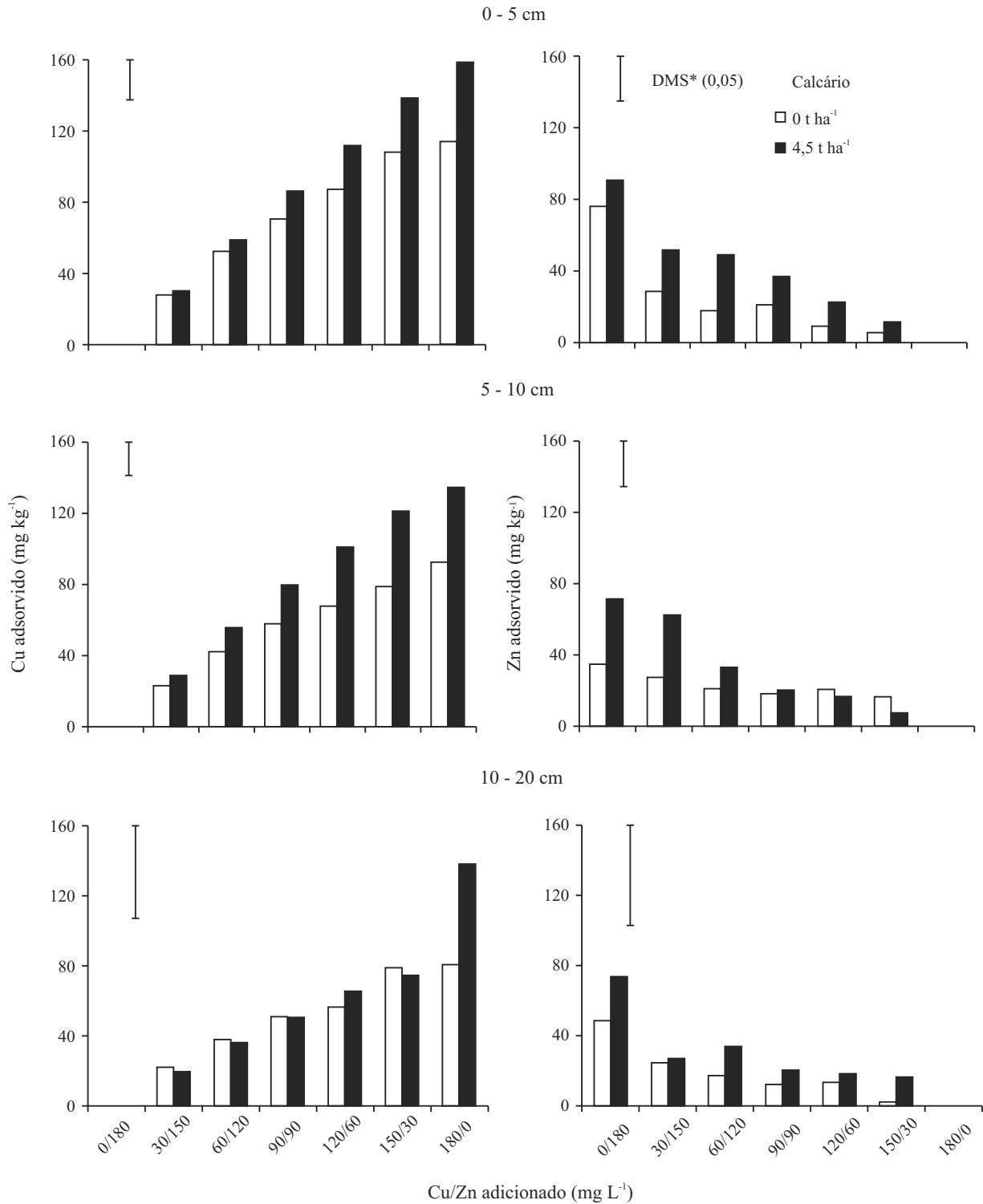
em 14 solos e encontraram a sequência de afinidade de adsorção Cu > Zn > Ni > Cd em sistema não-competitivo e Cu > Cd > Zn > Ni em sistema competitivo.

No presente estudo, a adsorção de Cu e Zn variou conforme a camada amostrada. Maiores quantidades adsorvidas de Cu e Zn foram observadas na camada 0-5 cm (FIG. 2). Isso foi observado para adsorção de Cd e Ni, provavelmente devido ao maior acúmulo de matéria orgânica nas camadas superficiais do solo. A matéria orgânica do solo (MOS) se liga fortemente aos íons metálicos por meio da formação de complexos, envolvendo vários grupos funcionais das substâncias húmicas. No caso do Cu, a complexação orgânica com a MOS constitui um dos principais atributos, sendo que o alto grau de seletividade entre esta e o Cu se deve à formação de complexos de esfera interna, resultante de adsorção específica (GUILHERME; ANDERSON, 1998).

A adsorção de Zn ocorreu de forma diferenciada à de Cu (FIG. 2), sobretudo na camada 0-5 cm. A adsorção de Zn foi diminuída nas combinações de maior competição com Cu, porém na ausência de competição (0/180), ou em situações de menor adição de Cu, houve um aumento de

maior magnitude na sua adsorção (FIG. 2). Esse efeito foi observado também nas camadas 5-10 e 10-20 cm, porém

em menor magnitude (FIG. 2). A maior adsorção de Cu em relação a Zn se dá pela maior associação de Cu com



**Figura 2** - Adsorção competitiva de Cu e Zn na presença e ausência de calcário, considerando diferentes camadas no sistema plantio direto. \*: diferença mínima significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha < 0,05$ )

compostos orgânicos, de maneira que a manutenção do SPD e o constante aporte de resíduos vegetais neste sistema favorece a manutenção desse metal adsorvido no solo.

As análises de correlação (TAB. 4; TAB. 5) mostram que (similarmente ao ocorrido com Cd e Ni) ocorreu efeito positivo com o pH do solo na adsorção de Cu e Zn, nas camadas 0-5 cm (Cu e Zn) e 5-10 cm (Cu). A adsorção de Cu também se correlacionou negativamente com o CAQ nas camadas 0-5 e 5-10 cm. A diminuição na adsorção de Cu com aumento no CAQ pode ser explicado pela ocorrência de complexação

de Cu com compostos orgânicos na solução do solo, impedindo a adsorção na fase sólida.

De maneira geral, o efeito benéfico da calagem na adsorção de Cd, Ni, Cu e Zn esteve relacionado com as modificações em atributos químicos tais como o pH, devido às alterações na densidade de cargas elétricas na superfície dos minerais de argila com carga variável. De acordo com Alleoni et al. (2005), o aumento do pH promove dissociação de H<sup>+</sup> de grupos funcionais da MOS e óxidos de Fe e Al, aumentando assim as cargas negativas, possibilitando maior adsorção de metais.

**Tabela 4** - Coeficientes de correlação de Pearson entre zinco adsorvido e atributos químicos do solo em diferentes camadas

	Cobre/zinco Adicionado (mg L <sup>-1</sup> )						
	0/180	30/150	60/120	90/90	120/60	150/30	
<i>Camada 0-5 cm</i>							
pH	0,73**	0,58**	0,90**	0,46 <sup>NS</sup>	0,72**	0,81**	-
COT	0,23 <sup>NS</sup>	0,09 <sup>NS</sup>	-0,23 <sup>NS</sup>	-0,05 <sup>NS</sup>	-0,05 <sup>NS</sup>	0,10 <sup>NS</sup>	-
CAQ	-0,12 <sup>NS</sup>	-0,27 <sup>NS</sup>	-0,58*	-0,33 <sup>NS</sup>	-0,45 <sup>NS</sup>	-0,38 <sup>NS</sup>	-
CTC	0,24 <sup>NS</sup>	-0,13 <sup>NS</sup>	0,07 <sup>NS</sup>	0,16 <sup>NS</sup>	0,22 <sup>NS</sup>	0,16 <sup>NS</sup>	-
CTCe	0,30 <sup>NS</sup>	0,26 <sup>NS</sup>	0,47*	0,45*	0,67**	0,30 <sup>NS</sup>	-
<i>Camada 5-10 cm</i>							
pH	0,68**	0,60*	0,76**	0,45 <sup>NS</sup>	0,18 <sup>NS</sup>	0,02 <sup>NS</sup>	-
COT	0,15 <sup>NS</sup>	0,42 <sup>NS</sup>	-0,38 <sup>NS</sup>	-0,25 <sup>NS</sup>	-0,51*	-0,60*	-
CAQ	-0,41 <sup>NS</sup>	-0,59*	-0,39 <sup>NS</sup>	-0,03 <sup>NS</sup>	-0,12 <sup>NS</sup>	0,12 <sup>NS</sup>	-
CTC	0,02 <sup>NS</sup>	-0,14 <sup>NS</sup>	-0,14 <sup>NS</sup>	-0,06 <sup>NS</sup>	0,08 <sup>NS</sup>	-0,18 <sup>NS</sup>	-
CTCe	0,54*	0,42 <sup>NS</sup>	-0,08 <sup>NS</sup>	-0,38 <sup>NS</sup>	-0,51 <sup>NS</sup>	-0,79**	-
<i>Camada 10-20 cm</i>							
pH	0,03 <sup>NS</sup>	0,02 <sup>NS</sup>	0,04 <sup>NS</sup>	0,08 <sup>NS</sup>	0,01 <sup>NS</sup>	-0,01 <sup>NS</sup>	-
COT	-0,67**	0,41 <sup>NS</sup>	0,42 <sup>NS</sup>	0,22 <sup>NS</sup>	0,24 <sup>NS</sup>	0,08 <sup>NS</sup>	-
CAQ	0,24 <sup>NS</sup>	-0,63*	-0,43 <sup>NS</sup>	-0,58*	-0,35 <sup>NS</sup>	-0,51*	-
CTC	-0,24 <sup>NS</sup>	0,56*	0,19 <sup>NS</sup>	0,41 <sup>NS</sup>	0,24 <sup>NS</sup>	0,02 <sup>NS</sup>	-
CTCe	0,22 <sup>NS</sup>	0,21 <sup>NS</sup>	-0,17 <sup>NS</sup>	0,12 <sup>NS</sup>	-0,12 <sup>NS</sup>	0,15 <sup>NS</sup>	-

COT: carbono orgânico total. CAQ: carbono em água quente. CTC: capacidade de troca de cátions. CTCe: CTC efetiva. NS: não significativo. \*:  $P < 0,05$ . \*\*:  $P < 0,01$



**Tabela 5** - Coeficientes de correlação de Pearson entre cobre adsorvido e atributos químicos do solo em diferentes camadas

	Cobre/zinco adicionado (mg L <sup>-1</sup> )						
	0/180	30/150	60/120	90/90	120/60	150/30	180/0
<i>Camada 0-5 cm</i>							
pH	-	0,74**	0,76**	0,80**	0,80**	0,78**	0,79**
COT	-	-0,03 <sup>NS</sup>	-0,04 <sup>NS</sup>	-0,09 <sup>NS</sup>	-0,08 <sup>NS</sup>	-0,10 <sup>NS</sup>	-0,06 <sup>NS</sup>
CAQ	-	-0,55*	-0,58*	-0,59*	-0,59*	-0,53*	-0,55*
CTC	-	0,37 <sup>NS</sup>	0,35 <sup>NS</sup>	0,31 <sup>NS</sup>	0,31 <sup>NS</sup>	0,32 <sup>NS</sup>	0,37 <sup>NS</sup>
CTCe	-	0,75**	0,72**	0,71**	0,68**	0,69**	0,69**
<i>Camada 5-10 cm</i>							
pH	-	0,22 <sup>NS</sup>	0,42 <sup>NS</sup>	0,57*	0,70**	0,57*	0,70*
COT	-	0,28 <sup>NS</sup>	0,26 <sup>NS</sup>	0,24 <sup>NS</sup>	0,36 <sup>NS</sup>	0,44*	0,40 <sup>NS</sup>
CAQ	-	-0,51*	-0,61*	-0,66**	-0,52*	-0,47 <sup>NS</sup>	-0,47 <sup>NS</sup>
CTC	-	-0,03 <sup>NS</sup>	-0,04 <sup>NS</sup>	-0,05 <sup>NS</sup>	0,07 <sup>NS</sup>	0,09 <sup>NS</sup>	0,09 <sup>NS</sup>
CTCe	-	0,77**	0,84**	0,84**	0,87**	0,89**	0,78**
<i>Camada 10-20 cm</i>							
pH	-	0,16 <sup>NS</sup>	0,28 <sup>NS</sup>	0,42 <sup>NS</sup>	0,57*	0,35 <sup>NS</sup>	0,14 <sup>NS</sup>
COT	-	-0,19 <sup>NS</sup>	-0,11 <sup>NS</sup>	-0,21 <sup>NS</sup>	-0,43 <sup>NS</sup>	-0,18 <sup>NS</sup>	0,02 <sup>NS</sup>
CAQ	-	0,40 <sup>NS</sup>	0,40 <sup>NS</sup>	0,42 <sup>NS</sup>	0,44 <sup>NS</sup>	0,51*	-0,38 <sup>NS</sup>
CTC	-	-0,14 <sup>NS</sup>	-0,17 <sup>NS</sup>	-0,10 <sup>NS</sup>	-0,36 <sup>NS</sup>	-0,22 <sup>NS</sup>	-0,02 <sup>NS</sup>
CTCe	-	0,04 <sup>NS</sup>	-0,06 <sup>NS</sup>	-0,08 <sup>NS</sup>	-0,18 <sup>NS</sup>	-0,38 <sup>NS</sup>	0,05 <sup>NS</sup>

COT: carbono orgânico total. CAQ: carbono em água quente. CTC: capacidade de troca de cátions. CTCe: CTC efetiva. NS: não significativo. \*:  $P < 0,05$ . \*\*:  $P < 0,01$

## Conclusões

1. A calagem, após 10 anos em SPD, promoveu aumento no pH e CTCe do solo, em todas as profundidades estudadas, e não alterou os teores de COT e CAQ do solo;
2. Houve diferença na adsorção dos metais de acordo com os sistemas de competição. De maneira geral, a adsorção de Ni foi maior que Cd, e de Cu maior que de Zn;
3. A aplicação superficial de calcário em SPD promoveu aumento na adsorção de Cd, Ni, Cu e Zn, sobretudo nas camadas 0-5 e 5-10 cm. O aumento no pH do solo ocasionado pela calagem foi o atributo que mais influenciou a adsorção desses metais.

## Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Eduardo Fávero Caires, pela concessão da área experimental e ao Laboratório Multiusuário da

Universidade Estadual de Ponta Grossa (LABMU/UEPG), pelo apoio analítico.

## Referências

- AGBENIN, J. O.; OLOJO, L. A. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. **Geoderma**, v. 119, n. 01/02, p. 85-95, 2004
- ALLEONI, L. R. F. *et al.* Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum: Agronomy**, v. 27, n. 04, p. 729-737, 2005.
- APPEL, C.; MA, L. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. **Journal Environmental Quality**, v. 31, n. 02, p. 581-589, 2002.
- ARIAS, M. *et al.* Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. **Geoderma**, v. 133, n. 03/04, p. 151-159, 2006.
- CAIRES, E. F.; BANZATTO, D. A.; FONSECA, A. F. Calagem na superfície em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n. 01, p. 161-169, 2000.

- CAIRES, E. F. *et al.* Surface application of lime for crop grain production under a no-till system. **Agronomy Journal**, v. 97, n. 03, p. 791-798, 2005.
- CAMARGO, O. A. *et al.* Alteração de atributos químicos do horizonte superficial de um latossolo e um podzólico com a calagem. **Scientia Agricola**, v. 54, n. 01, p. 1-8, 1997.
- FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropicals. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 06, p. 589-608, 2006.
- GHANI, A.; DEXTER, M.; PERROTT, K. W. Hot-water extractable carbon in soils: a sensitive measurement for determining impacts of fertilization, grazing and cultivation. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 35, n. 09, p. 1231-1243, 2003.
- GOMES, P. C. *et al.* Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 04, p. 1115-1121, 2001.
- GUILHERME, L. R. G.; ANDERSON, S. J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols). In: VENNE, E. A. (Ed.). **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998. p. 209-228
- HOLMGREN, G. G. S. *et al.* Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. **Journal Environmental Quality**, v. 22, n. 02, p. 335-348, 1993.
- HOODA, P. S.; ALLOWAY, B. J. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils. **Geoderma**, v. 84, n. 01, p. 121-134, 1998.
- LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley-Interscience, 1979. 347 p.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. **Trace elements in soils and plants**. Florida: CRC Press LLC, 2001. 413 p.
- KOOKANA, R. S.; NAIDU, R. Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils. **Geoderma**, v. 84, n. 01/02/03, p. 235-248, 1997.
- MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638 p.
- MENDES, A. M. S. *et al.* Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 04, p. 328-332, 2006.
- MELLIS, E. V.; CRUZ, M. C. P.; CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Scientia Agricola**, v. 61, n. 02, p. 190-195, 2004.
- MOREIRA, C. S. *et al.* Nickel adsorption in two Oxisols and an Alfisol as affected by pH, nature of the electrolyte, and ionic strength of soil solution. **Journal of Soils and Sediments**, v. 08, n. 06, p. 442-451, 2008.
- MOREIRA, C. S.; ALLEONI, L. R. F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. **Scientia Agricola**, v. 67, n. 03, p. 301-307, 2010.
- NAIDU, R.; SUMNER, M. E.; HARTER, R. D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 20, n. 01, p. 5-9, 1998.
- NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlações entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 06, p. 965-971, 2004.
- NASCIMENTO, C. W. A.; XING, B. Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 03, p. 299-311, 2006.
- PAVAN, M. A. *et al.* **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina: IAPAR, 1992. 40 p.
- PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo: decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 03, p. 911-920, 2008.
- PÉREZ-NOVO, C. *et al.* Influence of organic matter removal on competitive and noncompetitive adsorption of copper and zinc in acid soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 322, n. 01, p. 33-40, 2008.
- PIERANGELI, M. A. P. *et al.* Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 06, p. 737-745, 2003.
- RHEINHEIMER, D. S. *et al.* Modificações em atributos químicos de solo arenoso sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, n. 04, p. 713-721, 1998.
- SCHINNER, F. *et al.* **Methods in soil biology**. Berlin: Springer, 1995. 426 p.
- SILVA, I. F.; MIELNICZUK, J. Avaliação do estado de agregação do solo afetado pelo uso agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, n. 02, p. 313-319, 1997.
- SIPOS, P. *et al.* Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. **Chemosphere**, v. 73, n. 04, p. 461-469, 2008.
- SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Elsevier, 2003. 345 p.
- TRIPLETT, G. B.; DICK, W. A. No tillage crop production: a revolution in agriculture. **Agronomy Journal**, v. 100, n. 03, p. 153-165, 2008.
- VENZKE FILHO, S. P. *et al.* Biomassa microbiana do solo em sistema de plantio direto na região de Campos Gerais - Tibagi, PR. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 02, p. 599-610, 2008.
- WANG, J. J.; HARRELL, D. L. Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate and chloride anions on zinc sorption and lability in selected acid and calcareous soils. **Soil Science Society America Journal**, v. 69, n. 04, p. 1036-1046, 2005.