



VI-085 - ADSORÇÃO COMPETITIVA DE COBRE, ZINCO E CHUMBO EM DOIS TIPOS DE SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ

Larissa Kummer⁽¹⁾

Tecnóloga em Química Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Mestre em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Doutora em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Professora do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) da UTFPR Câmpus Curitiba.

Simone Damasceno Gomes

Professora Associada da UNIOESTE, Câmpus Cascavel, atuando no Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola (mestrado e doutorado).

Adriana Zemiani

Engenheira Ambiental pela UTFPR Câmpus Francisco Beltrão (PR).

Morgana Suszek Gonçalves

Professora da UTFPR Câmpus Campo Mourão (PR). Coordenação de Engenharia Ambiental.

Vander de Freitas Melo

Professor Associado da UFPR, Câmpus Curitiba, atuando no Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo (mestrado e doutorado).

Endereço⁽¹⁾: Rua Deputado Heitor de Alencar Furtado, 4900 – Cidade Industrial - Curitiba - PR - CEP: 81280-340 - Brasil - Tel: (41) 3279-4575 - e-mail: lkummer@utfpr.edu.br

RESUMO

É frequente a disposição de materiais contaminados aos solos, especialmente contendo metais pesados. Muitos destes metais são prejudiciais aos humanos, animais e plantas, o que os torna alvo de cuidados e estudos para garantir a adequada qualidade ambiental. Sabe-se que a contaminação normalmente ocorre não somente por um metal, mas sim por dois ou mais elementos. Desta forma, é importante conhecer os mecanismos de retenção e transporte destes elementos para minimizar o seu impacto ao meio ambiente. Os estudos de adsorção são considerados como uma maneira de avaliação do comportamento dos diversos metais aos solos. Neste trabalho buscou-se avaliar o efeito da adsorção dos metais cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), em sistema competitivo (SC), em amostras da camada superficial (0-20 cm) de 2 tipos de solos típicos do estado do Paraná, sendo um formado a partir do Arenito Caiuá da região noroeste (solo arenoso) e o outro formado a partir de Basalto da região sudoeste (solo argiloso). Os solos foram caracterizados por meio de análises químicas e granulométricas. Isotermas de adsorção foram elaboradas após a adição destes metais na forma de nitrato, tendo a solução de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Após agitação das amostras e posterior centrifugação, foram feitas determinações dos metais na solução de equilíbrio. A quantidade de metal adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração adicionada e a remanescente na solução de equilíbrio. Com estes resultados experimentais, obtiveram-se parâmetros de adsorção derivados dos modelos de Langmuir e Freundlich. O Pb apresentou os maiores valores de capacidade máxima de adsorção (CMA) estimados pelo modelo de Langmuir. O menor poder competitivo do Zn, evidenciado pela redução da sua capacidade máxima de adsorção na presença dos outros metais, torna esse elemento altamente preocupante em solos tropicais mais intemperizados, por indicar maior predisposição deste elemento à movimentação no perfil ou nas águas superficiais.

PALAVRAS-CHAVE: Langmuir, Freundlich, isoterma, metais pesados, poluição do solo.

INTRODUÇÃO

O solo é um dos elementos-chave para todos os ecossistemas terrestres e é um meio heterogêneo muito complexo, consistindo na matriz sólida do solo, solução do solo e ar do solo, que interagem entre si (BRADL, 2004).



Íons de metais pesados são os poluentes mais tóxicos inorgânicos que ocorrem em solos e podem ser de origem natural ou antrópica (ALLOWAY, 1990). Os mecanismos de adsorção e dessorção, juntamente com processos de precipitação/dissolução, são considerados os principais processos que controlam a concentração de espécies químicas na solução do solo (PIERANGELI et al., 2007; ALLEONI et al., 2009).

A habilidade dos solos em adsorver íons metálicos de soluções aquosas é de especial interesse e apresenta consequências tanto para a agricultura, quanto para as questões de fertilidade do solo e questões ambientais, podendo-se citar a remediação de solos contaminados e deposição de resíduos. Portanto, conhecer o comportamento desses elementos nos solos, da mesma forma que o seu comportamento adsorptivo pelos solos, é fundamental para prever os impactos ambientais causados pelos mesmos, uma vez que os efeitos desfavoráveis de altas concentrações no meio ambiente estão relacionados com a capacidade dos solos em adsorver tais substâncias (BRADL, 2004; CHAVES et al., 2009). Devido a esta significativa importância, a adsorção e a concentração de metais pesados em solos, componentes do solo e sedimentos tem sido alvo de aumento de trabalhos nas recentes décadas (ASÇI et al., 2010).

A adsorção é o principal processo responsável pela acumulação de metais pesados no solo (FORD et al., 2001). Portanto, o estudo dos processos de adsorção tem importância fundamental para o entendimento de como os metais são transferidos de uma fase líquida móvel para a superfície de uma fase sólida (SPOSITO, 1989; BRADL, 2004).

As interfaces mais importantes envolvidos na adsorção de metais pesados em solos são predominantemente os colóides inorgânicos, tais como argilas, óxidos metálicos e hidróxidos, mas também a matéria orgânica coloidal fornece interfaces para adsorção de metal pesado (BRADL, 2004). Sendo assim, o estudo da adsorção de elementos no solo é fundamental para compreender as interações que ocorrem no sistema solo-água-planta-atmosfera (ALLEONI et al., 2009).

Uma boa maneira de estudar o comportamento de um metal no solo é aplicando modelos físico-químicos de adsorção. De um modo geral, a relação entre a quantidade de um metal adsorvido pela fase sólida do solo (q) e a concentração do mesmo na solução do solo (C), é quantificada através de uma isoterma (relação q/C) que permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção (SODRÉ et al., 2001).

Os dois modelos de adsorção freqüentemente adotados para solos são os de Langmuir e Freundlich. A equação de Langmuir é adequada para ser aplicada na descrição da adsorção de íons no solo, fornecendo dados pelos quais as propriedades relacionadas aos fenômenos de superfície podem ser interpretadas (SPOSITO, 1989). A teoria de Langmuir baseia-se no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido (SODRÉ et al., 2001). O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais e, quando aplicado ao solo, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, mas acima deles apresenta dificuldades em considerar a quantidade de íons presentes no solo (SPOSITO, 1989).

O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento dos metais Cu, Zn e Pb em solos argiloso e arenoso, por meio de testes de adsorção em sistema competitivo e verificar a aplicabilidade dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

MATERIAIS E MÉTODOS

Selecionaram-se dois tipos de solos com origens distintas. Ambos os solos foram coletados na camada de 0 a 20 cm de profundidade, em locais livres de contaminação e pertencentes a áreas de preservação permanente (APP) próximas a corpos hídricos.

Uma das amostras (Solo A) foi coletada no município de Francisco Beltrão, Paraná, sendo este classificado como Latossolo Vermelho distroférrico. Este solo é típico da região sudoeste do Paraná, tendo como material de origem a rocha basáltica, resultante das rochas vulcânicas básicas da Formação Serra Geral. O outro solo (Solo B) foi coletado no município de São Pedro do Paraná, na região de Paranaíba, Paraná. Este foi coletado por representar os solos típicos das regiões que tem como material de origem o arenito Caiuá, material este que ocupa 16% da área total do estado do Paraná. As características químicas e granulométricas estão na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades químicas e físicas das amostras de solo coletadas nas diferentes áreas.

Solo	Areia	Silte	Argila	pH CaCl ₂	pH H ₂ O	MO ¹	SB ²	CTC ³	P	K	Mg	Ca	Al ⁺³	V ⁴
	-----%-----					g dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³		mg dm ⁻³			-----cmol _c dm ⁻³ -----		%
Solo A	4,9	36,1	69,0	4,6	5,5	33,51	7,48	13,69	6,07	0,4	2,8	4,2	0,14	54,6
Solo B	86,6	4,0	9,4	4,5	5,0	10,72	3,50	6,68	2,98	0,1	1,4	1,9	0,06	52,4

¹ MO – matéria orgânica; ² SB – soma de bases trocáveis; ³ CTC – capacidade de troca catiônica; ⁴ V – porcentagem de bases trocáveis

Ensaio de adsorção de metais

Os ensaios de adsorção foram baseados no método de “batch”, ou em batelada, utilizado em diversos estudos de adsorção (PIRES & MATIAZZO, 2007). É utilizado para avaliar o equilíbrio de distribuição de um soluto entre o sorvente e a solução do solo. Foram pesados 2 g de TFSA e adicionados 20 mL de solução metálica (Cu, Pb e Zn) em diferentes concentrações iniciais. Estas soluções metálicas foram preparadas com os metais na forma de sais de nitrato (Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ e Zn(NO₃)₂) em 0,01 mol L⁻¹ de NaNO₃ (relação solo:solução = 1:10). O nitrato de sódio foi escolhido como eletrólito suporte devido à sua baixa afinidade em complexar cátions metálicos. Os experimentos foram realizados com a adição de solução contendo os três metais, em condição multimetálica (Sistema Competitivo - SC), sendo todos os experimentos realizados em triplicata. Este ensaio foi realizado em tubos de centrífuga de polietileno com capacidade de 50 mL que permaneceram em agitação durante 24 h a 200 rpm, temperatura de 25° C. Após este período, o material foi centrifugado (5.000 rpm, 10 minutos) e o extrato foi reservado para posterior quantificação dos teores de metais na concentração de equilíbrio por espectrometria de absorção atômica (AAS).

A quantidade de metal adsorvido (q) foi calculada subtraindo-se da concentração do metal inicialmente adicionada, a concentração de equilíbrio (C_e) determinada nos extratos. A partir dos dados obtidos experimentalmente foram construídas as isotermas de adsorção segundo as relações lineares dos modelos de adsorção. Obtiveram-se os coeficientes das equações de Freundlich e Langmuir a partir das equações linearizadas apresentadas a seguir. Os coeficientes obtidos a partir destas equações foram utilizados para ajustar os modelos teóricos aos dados obtidos experimentalmente.

A forma linearizada da isoterma de Langmuir é dada pela equação 1, em que: q_e = quantidade de metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg kg⁻¹); K_L = constante de Langmuir relacionada à energia de ligação do metal ao adsorvente (L mg⁻¹); b = adsorção máxima (mg kg⁻¹); C_e = concentração do metal na solução de equilíbrio (mg L⁻¹).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L b} + \frac{C_e}{b} \quad \text{Eq. (1)}$$

A equação de Freundlich está apresentada na Equação 2, em que q_e = quantidade de metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg kg⁻¹); K_F = constante de adsorção de Freundlich (L mg⁻¹); n = indica qualitativamente a reatividade dos sítios energéticos do solo (adimensional); C_e = concentração do metal na solução de equilíbrio (mg L⁻¹)

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. (2)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observando-se os gráficos de adsorção, é possível perceber que em todos casos, a maior adsorção foi sempre no solo argiloso, independentemente do tipo do metal. É sabido que as reações que promovem a retenção de metais pesados ocorrem sempre nas frações mais finas e que solo de textura mais grosseira deve favorecer a mobilidade desses metais (LINHARES et al., 2009; LINHARES et al., 2010). O fato dos valores das concentrações do metal na solução de equilíbrio serem diferentes nos dois tipos de solos ocorre devido à capacidade máxima de adsorção do elemento pelos solos. Relata-se que, quanto maior for a capacidade de adsorver o elemento pelo solo, menor será sua concentração na solução de equilíbrio (SODRÉ et al., 2001).

É interessante observar que tanto o modelo de Langmuir quanto de Freundlich tiveram excelentes ajustes aos dados experimentais no sistema competitivo (Figura 1). Sabe-se que estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de verificar o comportamento dos metais em sistemas multimetálicos, mas estes modelos nem sempre mostram-se adequados quando nesta realidade. Neste caso, somente o Zn no solo arenoso que teve menor compatibilidade com estes modelos.

A retenção dos metais é um processo competitivo entre os íons em solução e aqueles adsorvidos na superfície do solo. Conseqüentemente, a composição iônica da solução exerce grande efeito na adsorção desses íons nas partículas do solo. Devido a diversos fatores, como tipo de adsorbato e condições experimentais, diferentes seqüências de afinidade podem surgir, sendo praticamente impossível estabelecer uma seqüência universal (MOREIRA, 2004).

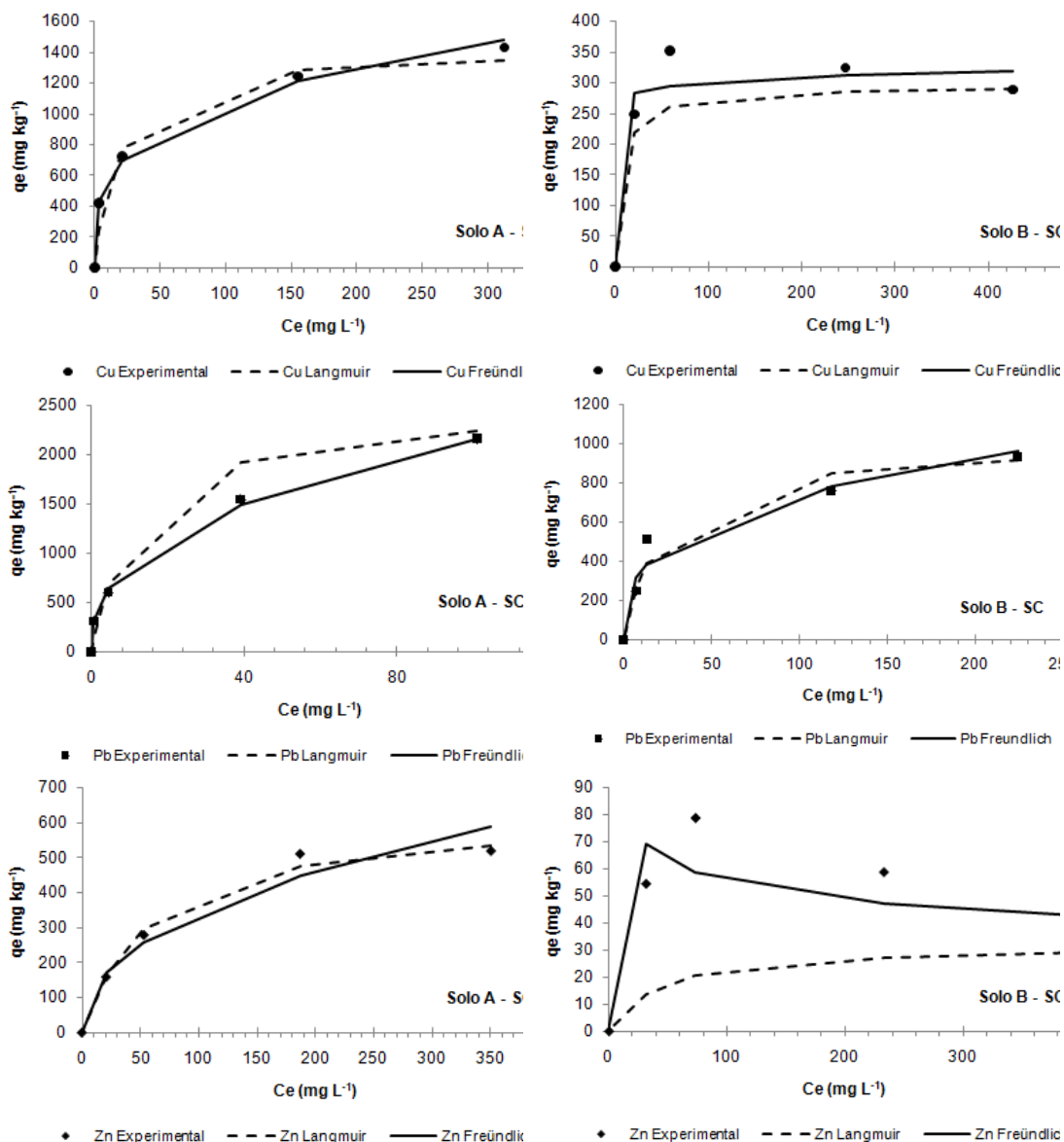


Figura 1: Isothermas de adsorção de Cu, Pb e Zn, em sistema competitivo, para o solo argiloso (Solo A) e solo arenoso (Solo B)

MOREIRA (2004) avaliou a adsorção competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos de diferentes composições e verificou que à medida que a concentração inicial foi aumentando, ocorreu a competição entre os metais, o que afetou a adsorção de todos os metais, em diferentes proporções. FONTES & GOMES (2003) avaliaram a

adsorção competitiva de Cu, Cr, Pb, Ni, Zn e Cd em solos tropicais e observaram que alguns, como o Cu, Cr e Pb mantiveram sua elevada afinidade com a superfície dos solos, enquanto Ni, Zn e Cd foram deslocados nas superfícies adsorventes. Esta diferença ocorre em virtude do tipo de interação metal-superfície do solo. Segundo McBRIDE (1994), Ni, Zn e Cd são elementos mais dependentes de interações eletrostáticas com os sítios de troca da fase sólida, enquanto o Cu é mais dependente de interações covalentes com as estruturas dos minerais.

Tabela 2: Parâmetros de ajuste das equações de Langmuir e Freundlich para dados de adsorção de metais nos dois tipos de solos avaliados.

Metal	Solo	Langmuir			Freundlich			
		K_L	CMA (b_L)	R^2	K_F	1/n	n	R^2
		$L\ mg^{-1}$	$mg\ g^{-1}$					
Pb	Solo A	0,0851	2,50	0,98	367,28	0,384	2,61	1,00
	Solo B	0,0483	1,00	0,99	166,34	0,324	3,08	0,86
Cu	Solo A	0,0565	1,43	1,00	302,55	0,276	3,62	1,00
	Solo B	0,1393	0,29	0,99	250,61	0,039	25,38	0,13
Zn	Solo A	0,0173	0,63	0,99	45,95	0,436	2,30	0,95
	Solo B	0,0237	0,32	0,93	131,64	-0,187	-5,34	0,35

CMA – capacidade máxima de adsorção, parâmetro b do modelo de Langmuir; R^2 – coeficiente de determinação

Cabe ressaltar que se a habilidade do metal em ser retido fosse baseada somente em ligações eletrostáticas, as ligações mais fortes seriam aquelas formadas entre os metais com a maior relação carga:raio iônico. Para ligações eletrostáticas de metais com cargas iguais, a afinidade seria inversamente proporcional ao raio iônico não hidratado. Assim, a afinidade seria proporcional ao potencial iônico (Z^2/r), em que Z é a carga e r é o raio iônico do metal. No entanto, destaca-se que as ligações metálicas não são inteiramente eletrostáticas (MOREIRA, 2004). Avalia-se que essa seletividade está também relacionada ao tamanho do raio iônico hidratado dos íons: quanto menor, maior a retenção do íon pelo mineral. Um íon com raio iônico hidratado grande é retido com menor intensidade, enquanto um com raio pequeno chega mais perto da superfície, e assim a atração coulômbica é maior (SHINZATO et al., 2009). Além disso, segundo LEE (1999) as medidas de mobilidade ou condutividade iônica em soluções aquosas revelam que, quanto maior o raio do íon hidratado, menor é a sua mobilidade.

Dentre os metais avaliados, o raio iônico hidratado segue a seguinte sequência decrescente: Zn (0,430 nm), Cu (0,419 nm), Pb (0,401 nm) (SHINZATO, 2007). Desta forma, como o raio hidratado do Pb^{2+} é menor que dos outros elementos, as interações coulombianas do Pb com os sítios de troca são favorecidas.

No solo argiloso, o Pb foi o elemento que teve os maiores valores de K_F , seguido do Cu e do Zn (Tabela 2). Este parâmetro permite identificar a capacidade de um solo reter determinado soluto. Neste caso, portanto, quando os três metais estão juntos competindo pelos mesmos sítios ativos, a tendência é que o Pb fique retido com maior força. O parâmetro de K_L (K de Langmuir) também teve esta mesma sequência.

No caso do solo arenoso, o elemento com maior K_F foi o Cu, seguido do Pb e do Zn. Neste caso, devido o solo arenoso conter pouca argila, o fator que mais influenciou a adsorção provavelmente foi o conteúdo de matéria orgânica, que embora também seja pequeno, garante forte adsorção com o Cu (McBRIDE, 1994).

Por fim, analisando-se os dados sob o aspecto da disponibilidade dos metais para as plantas ou sob o aspecto de contaminação ambiental, a amostra de solo arenoso, em seu pH original, por apresentar menor energia de ligação e menor capacidade de adsorção, seria aquela na qual o elemento, presente no solo, ficaria mais disponível, tanto para ser absorvido pelas plantas como para ser lixiviado, podendo contaminar o lençol freático.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

- O Pb é o metal com maior capacidade de adsorção se comparado ao Cu e Zn, tanto em solo argiloso quanto no solo arenoso.
- Os modelos físico-químicos propostos por Langmuir e Freundlich mostraram-se adequados para representar o comportamento de adsorção dos metais Cu, Pb e Zn em sistema multimetálico.
- O comportamento distinto dos metais evidenciou que a adsorção competitiva deve ser considerada para se avaliar, de maneira mais realista, a biodisponibilidade, a toxicidade e o potencial de lixiviação dos metais pesados em solos
- Em caso de contaminação do solo simultânea com os três metais, o Zn é o que apresenta o maior potencial de ocasionar danos ao ambiente, especialmente às plantas e águas subterrâneas por apresentar o menor potencial de ligação às frações menos disponíveis do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLEONI, L.R.F., MELLO, 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** – volume 2, Aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2009. p.69-129.
2. ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: J. Wiley, 1990. 339 p.
3. ASÇI, Y.; NURBAS, M.; AÇIKEL, S.Y. Investigation of sorption/desorption equilibria of heavy metal ions on/from quartz using rhamnolipid biosurfactant. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 724–731, 2010.
4. BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 1-18, 2004.
5. CHAVES, L.H.G.; BRITO, M.E.B.; CARVALHO, A.P.; DANIEL, R.; RIBEIRO, S.; SANTOS, R.T. Adsorção de cobre em amostras de Plintossolo do Estado do Piauí, com diferentes características. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.**, Campina Grande, v. 13, p. 226-232, 2009.
6. FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Appl. Geochem.**, v. 18, p. 795-804, 2003.
7. FORD, R.G.; SCHEINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, New York, v. 74, p. 41-62, 2001.
8. LEE, J.D. **Química inorgânica**. São Paulo, Editora Edgrad Blücher, 527 p. 1999.
9. LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; BELLIS, V.M.; SANTOS, E.A. IANHEZ, R. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos brasileiros. **Acta Agronômica**, Palmira, v. 59, p 303-315, 2010.
10. McBRIDE, M.B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 415 p.
11. MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108p. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
12. 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 Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v. 31, p. 819-826, 2007.
13. PIRES, A.M.M.; MATTIAZZO, M.E. Cinética de solubilização de metais pesados por ácidos orgânicos em solos tratados com lodo de esgoto. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v. 31, p. 143-151, 2007.
14. SHINZATO, M.C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, 27-28 (1/2), 65-78, 2007.
15. SHINZATO, M.C.; MONTANHEIRO, T.J.; JANASI, V.A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J.K. Remoção de Pb²⁺ e Cr³⁺ em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Quím. Nova**, São Paulo, v.32, p. 1989-1994, 2009.
16. SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físicos-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v.24, p.324-330, 2001.
17. SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.