

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CHUMBO (Pb) EM DIFERENTES FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS DO LATOSSOLO**Marina C. Rodrigues<sup>1</sup>, Jussara A. O. Cotta<sup>2</sup>

1. Estudante de Engenharia Ambiental da UEMG Campus João Monlevade

2. Pesquisadora da UEMG campus João Monlevade / Orientadora

**Resumo:**

Dentre os processos de acúmulo de metais tóxicos, como o chumbo (Pb), a adsorção é uma das mais notada. Para solos, a adsorção é a passagem de um soluto da fase aquosa para a superfície de um adsorvente sólido.

Para determinar a relação entre a quantidade de um composto adsorvido a partir de soluções a várias concentrações e a quantidade remanescente nestas soluções, são utilizadas isotermas de adsorção que geram resultados quantitativos.

Na região de coleta do solo pesquisado há uma predominância do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Para gerar as isotermas de adsorção, segundo o modelo de Freundlich, o solo coletado foi submetido às análises físico-químicas. Isto para cumprir com o objetivo de estudar a adsorção de Pb em diferentes frações granulométricas (argila + silte e areia) do LVA, calculando, também, o coeficiente de distribuição do metal nas diferentes frações. Tornando-se possível verificar que na fração silte+argila há uma maior adsorção de Pb segundo as isotermas.

**Palavras-chave:** Isotermas segundo modelo de Freundlich; argila + silte; areia.

**Apoio financeiro:** Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica PAPq – UEMG.

**Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição:** Universidade do Estado de Minas Gerais Campus João Monlevade.

**Introdução:**

Alguns metais, entre eles o chumbo (Pb), podem se acumular no solo por diferentes processos, como troca iônica, complexação, adsorção superficial, precipitação, dissolução e reações redox. Os processos de complexação e adsorção são os que mais se destacam por serem capazes de governar a mobilidade e disponibilidade dos metais potencialmente tóxicos (LINHARES et al., 2009).

Para Ruthven (1984) a adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). A sorção pode ser classificada como sorção química e/ou sorção física. E o procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (Ce) e a quantidade de material adsorvido por massa de solo (x/m). Os gráficos x/m em função de Ce são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, incluindo dados quantitativos. O modelo de Freundlich está entre os vários modelos matemáticos de isotermas que descrevem a relação de adsorção para um composto no solo e seus constituintes (RUTHVEN, 1984), e tem sido largamente utilizado porque garante boa linearidade para solos (VIEIRA et. al, 1999; ARANTES et. al, 2006).

A maioria dos estudos realiza os experimentos em meio aquoso utilizando argilominerais específicos ou ácidos húmicos puros, que, na realidade, não representam fielmente o solo natural.

Considerando-se que as isotermas de adsorção no solo muitas vezes variam fortemente de lugar para lugar no campo, são necessários estudos mais detalhados do comportamento de metais em solo brasileiro, para melhor adequação dos modelos às condições climáticas e ambientais brasileiras (D'AGOSTINHO e FLUES (2006). É importante avaliar a sorção desse metal ao se fazer o estudo de remediação, o qual será levado a efeito quando da proposta de metodologias de descontaminação de solo.

Os objetivos foram estudar a adsorção de Pb e construir as isotermas para diferentes concentrações de Pb nas diferentes frações granulométricas (argila, silte e areia) do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), relacionando estas com a capacidade de sorção do metal, e calcular o coeficiente de distribuição do metal nas frações.

**Metodologia:**

O solo utilizado no estudo de adsorção foi coletado na região do médio Piracicaba, no município de João Monlevade. Foram coletados em média 5 kg de solo localizado no horizonte AB. O solo foi secado à sombra até que a umidade apresentou pequena variação obteve-se, assim, a amostra de terra fina seca ao ar, e posteriormente a amostra indeformada do solo foi triturada e acondicionada em cadinho e calcinada em mufla a qual foi mantida a 550 °C por 4 h, obtendo o solo livre de matéria orgânica.

A amostra de solo foi separada nas diferentes frações granulométricas segundo a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: areia (2 a 0,053 mm), silte e argila (< 0,053 mm).

Foram realizadas as análises físicas e químicas de rotina do solo (Tabela 1) a fim de analisar as propriedades do LVA, adaptados segundo Manual de Métodos de Análise de Solo (CLAESSEN, 1997).

**Tabela 1** - Caracterização física e química do LVA

Características	Valores
pH	4,28 ± 0,02*
Umidade (%)	15,74 ± 0,21*
Teor de Matéria orgânica (%)	12,20 ± 0,16*
CTC (cmolc kg <sup>-1</sup> )	10,16 ± 1,06*

\*análises feitas em triplicata. Fonte: Pesquisa aplicada, 2016.

A sorção dos solos foi avaliada pelo método da batelada. Os ensaios de sorção foram realizados colocando-se, em frasco de polietileno de 200 mL, 5,00 g de solo em diferentes frações granulométricas e adicionando-se, com auxílio de uma proveta, 50,0 mL de soluções em diferentes concentrações do chumbo (40,00; 50,00; 60,00, 80,00 e 100,00 mg L<sup>-1</sup>). As soluções foram preparadas em CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (0,01 mol L<sup>-1</sup>) como eletrólito-suporte empregando-se, como fonte do metal, o Pb<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (BOSSO, 2008).

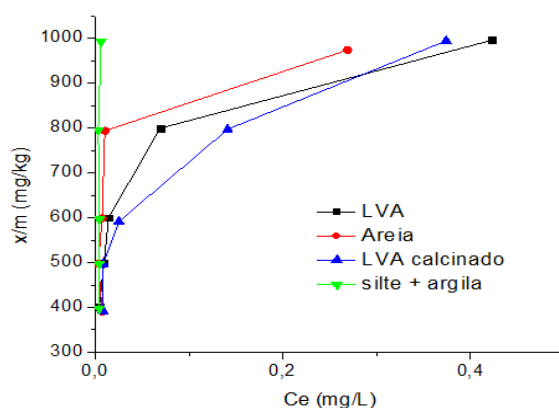
Com a finalidade de se aumentar o contato da solução como solo, as amostras foram submetidas à agitação orbital em uma mesa agitadora do sistema matriz/solução por 24 horas à 200 rpm, à temperatura ambiente e no pH natural da matriz. Após o equilíbrio filtrou-se o sobrenadante e novamente filtrado (em um filtro de membrana de 0,45 mm) e as alíquotas foram transferidas para frascos e armazenadas em um freezer até o momento da determinação da concentração do metal em solução em equilíbrio, pela técnica da espectrometria de absorção atômica.

Os ensaios de adsorção do Pb foram realizados no laboratório de Química e das Águas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado de Minas Gerais e determinada a concentração do Pb na solução em equilíbrio com a fração do solo (mg L<sup>-1</sup>) no laboratório da ECOAR Monitoramento Ambiental LTDA.

Os resultados foram utilizados para a construção da isoterma de adsorção do Pb em diferentes frações granulométricas do LVA e em diversas concentrações, descrita segundo a equação de Freundlich.

### Resultados e Discussão:

As isotermas de adsorção do chumbo pelo Latossolo Vermelho-Amarelo e pelas diferentes frações granulométricas são apresentadas na Figura 1.

**Figura 1** - Isotherma de adsorção do chumbo em LVA, LVA calcinado, fração areia, fração silte + argila

Fonte: Pesquisa aplicada, 2017

As isotermas de adsorção são divididas em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial (FALONE e VIEIRA, 2004; CALVET, 1989). As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S ("Spherical"), L ("Langmuir"), H ("High affinity") e C ("Constant partition"). As apresentadas na Figura 1 mostram uma alta afinidade do LVA (superfície do adsorvente) pelos íons Pb (soluto adsorvido), indicando uma tendência à isoterma de sorção do tipo H. Esse tipo de isoterma possui inclinação não linear e côncava em relação à abcissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Muito parecido com a isoterma do tipo L. Essa isoterma demonstra que a quantidade de Pb adicionada, principalmente nas baixas concentrações, é quase toda adsorvida, permanecendo na solução de equilíbrio baixas concentrações do elemento.

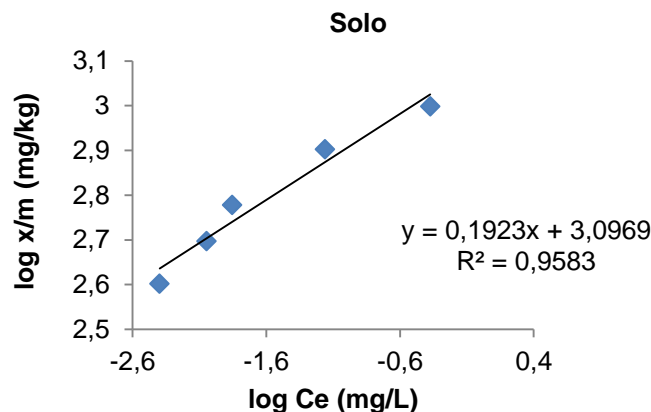
Linhares et. Al (2009) também observaram isotermas de sorção do tipo H para Pb. Os estudos tentam estabelecer conceitos claros para explicar o comportamento de interação de metais com o solo. Até mesmo entre metais existe uma diferenciação quanto à adsorção, notando que o Pb possui mais poder de adsorção em comparado com outros metais. Porém, a maioria dos estudos realizam os experimentos em meio aquoso e nem sempre utilizam como adsorvedor um solo natural, mas sim argilominerais específicos, que, na realidade não representam fielmente o solo natural. É, portanto, muito difícil comparar os resultados deste trabalho, onde se estudou um solo natural, com trabalhos da literatura.

Estudos de adsorção de Pb em solos como o de Linhares (2009), indicam que a adsorção está fortemente correlacionada com as superfícies constituintes do solo, com o pH, os valores de troca catiônica, teor de argila, concentração e a matéria orgânica existente no solo. Os resultados de uma série de estudos de adsorção de Pb em uma variedade de solo e

superfícies minerais foram resumidos e estes mostram que o Pb tem afinidade de adsorção muito forte em comparação com inúmeros metais de transição de primeira fila (cobalto, níquel, cobre e zinco) (EPA, 1999).

As formas linearizadas das isotermas foram obtidas segundo a equação de Freundlich, que foi utilizada por ser a metodologia usual da maioria dos trabalhos referentes a processos de adsorção de metais em solos. Na Figura 2 é possível observar a forma linearizada da isoterma de Freundlich para o LVA.

**Figura 2** – Forma linearizada de isoterma de Freundlich de adsorção do Pb em LVA (log da concentração de Pb absorvido por g de solo versus log da concentração em equilíbrio)



Fonte: Pesquisa aplicada, 2017

Através de valores muito baixos de concentração de Pb não é possível determinar de maneira exata qual a quantidade máxima adsorvida pelo solo, pois para determinar esta, é analisada a quantidade ou concentração do Pb na solução em equilíbrio com o solo e por obter valores muito pequenos (caracterizando adsorção total do Pb) e é considerada insignificante, sendo determinada como <0,005 mg/L.

A Tabela 2 apresenta os dados de sorção do Pb segundo modelo de Freundlich.

**Tabela 2** – Dados de sorção do Pb segundo modelo de Freundlich

MATRIZ	Log K <sub>f</sub>	K <sub>f</sub>	1/n
LVA	3,0969	1249,97	0,1923
LVA calcinado	3,09	1230,27	0,1591
Fração areia do LVA	3,0861	1219,27	0,208
Fração silte + argila do LVA	3,9527	8968,09	0,4854

Fonte: Pesquisa aplicada, 2017

Sabendo-se que capacidade de adsorção e dessorção (k<sub>f</sub>) é a quantidade do composto adsorvido ou remanescente no solo, quando a concentração da solução no equilíbrio é igual à unidade. O K<sub>f</sub> indica a capacidade de um solo em adsorver um soluto. O coeficiente de adsorção de Freundlich do Pb no solo se mostra alta, isto sugere que quando o Pb é adsorvido na superfície da matriz, dificilmente será lixiviada para as camadas inferiores, ou seja, haverá uma diminuição de sua mobilidade. O que se mostra ideal, uma vez que ao estar em excesso na natureza, ou em formas de precipitados, a lixiviação ocorre de forma mais fácil, aumentando assim o poder de poluição nas águas, e no meio ambiente. Como a capacidade de adsorção é a quantidade do composto adsorvido quando a concentração da solução no equilíbrio é igual à unidade, dessa forma percebe-se que o alto valor obtido para K<sub>f</sub> na fração <0,053 mm prova altíssima adsorção pela fração argila, quase que por completo, mesmo em diferentes concentrações.

A Tabela 3 traz o coeficiente de partição em dada concentração de Pb em LVA, LVA calcinado, fração areia e fração silte + argila.

**Tabela 3** – Coeficiente de partição ou de distribuição (k<sub>d</sub>) em L kg<sup>-1</sup> em dada concentração de Pb

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Coeficiente de partição (K <sub>d</sub> ) Lkg <sup>-1</sup>			
	LVA	LVA calcinado	Fração areia	Fração silte + argila
40	99990,0	55793,8	49009,8	99393,6
50	55324,3	165662,7	61994,1	124244,5
60	42847,1	85533,2	23658,8	149095,4
80	11584,2	79355,2	5652,5	265066,3
100	2354,1	3620,6	2658,5	165334,0

Fonte: Pesquisa aplicada, 2017.

Segundo a EPA (1999), o aumento das concentrações da solução de equilíbrio correlaciona-se com a diminuição da adsorção de Pb (diminuição de Kd). Já que quanto maior a concentração da solução de equilíbrio maior o potencial para formação de precipitado, fazendo assim com que os valores de adsorção sejam menores dependendo do pH do solo. Foi possível perceber que os valores de Kd encontrados nesse estudo estão acima dos valores encontrados por essa literatura. O parâmetro kd ( $L\ kg^{-1}$ ) é uma importante ferramenta na estimativa do potencial de sorção do contaminante dissolvido em contato com o solo. Quanto maior o Kd, maior a tendência do contaminante ficar adsorvido ao solo. Os altos valores de Kd encontrados para fração silte + argila caracterizam essa fração como a principal responsável pela adsorção do  $Pb^{+2}$  pelo LVA. Sendo assim, este estudo serve como auxílio para pesquisas futuras, com base nos valores encontrados, em como ocorre e os fatores que fazem com que a adsorção aconteça de maneira peculiar.

Por não notar diferenças significativas entre a adsorção de chumbo em LVA in natura e calcinado, não se pode afirmar que a matéria orgânica influenciou no processo de retenção. Porém por se tratar de um LVA é possível notar uma grande profundidade do solo, boa drenagem, com ocorrência de baixa fertilidade natural e algumas vezes solos eutróficos.

Estudos de adsorção de Pb em solos indicam que a adsorção está fortemente correlacionada com o pH e os valores de CTC dos solos. As propriedades que afetam a CTC dos solos, como o teor de matéria orgânica, o teor de argila e a área superficial, têm maior influência sobre a adsorção de Pb do que o pH do solo (EPA, 1999). A adsorção entre o Pb e os colóides dos solos é de tipo específica e menos dependente das cargas superficiais. A adsorção específica envolve a troca de metais com ligantes presentes na superfície dos colóides, o que forma ligações covalentes e tem sido indicado como causa de alguns solos adsorverem metais acima da sua capacidade prevista com base na CTC como apresentado nesse estudo (Linhares et al, 2009).

### Conclusões:

Através desta pesquisa foi possível analisar o comportamento do  $Pb^{+2}$  na ocorrência do processo de adsorção em LVA. Os ensaios de sorção foram feitos com amostras de solo in natura e calcinado, tendo verificado nesse estudo em específico, que não houve ocorrência de uma maior adsorção quando o solo possui matéria orgânica em relação ao solo calcinado. Foi verificado, ainda, que a fração silte + argila é a principal contribuinte na adsorção do  $Pb^{+2}$  pelo LVA. Através das equações de Freundlich foi possível criar as isotermas de adsorção do chumbo em LVA em solo in natura, solo calcinado, fração areia e fração silte + argila e classificá-las de acordo com sua inclinação inicial, percebendo que as isotermas de adsorção de chumbo em LVA são do tipo H, o que determina uma alta afinidade entre o  $Pb^{+2}$  e o Latossolo. A partir dos valores de Kd calculados percebe-se que o Pb apresenta uma alta afinidade pelo LVA.

### Referências bibliográficas:

- ARANTES, Sayonara Andrade do Couto Moreno et al. A. Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do rio das Mortes - MG. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 16, p. 101-110, 2006.
- BOSSO, Sergio Tagliaferri et al. Ensaio para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**. Campinas. 2008; Vol. 31, nº 02. p. 394-400.
- CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental health perspectives**, v. 83, p. 145-177, 1989.
- CLAESSEN, Marie Elisabeth Christine et al. in **Manual de métodos de análise de solo**, EMBRAPA, 1997.
- D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. **Química Nova**, v. 29, p. 657-661, 2006.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), **Understanding variation in partition coefficient, kd, values**, Vol. 2, 1999.
- FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argilossolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, p. 849-854, 2004.
- LINHARES, Lucília Alves et al. **Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados**. Pesq. agropec. Bras. - Brasília Vol. 44, n.3, p. 291-299, 2009.
- RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley, 1984. 433p.
- VIEIRA, Eny Maria et al. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) em solo a ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, p. 305-308, 1999.