

Adsorção e dessorção competitivas de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de um Latossolo vermelho amarelo distroférico até 5 m de profundidade

O. A. Camargo¹; R. P. Borba¹; W. Bettiol²; V. L. Costa³

1 – Pesquisador, Instituto Agronômico, Cp 28 – CEP13001-970 Campinas-SP, ocamargo@iac.sp.gov.br ;2- Pesquisador, Embrapa Meio Ambiente (Jaguariúna – SP); ³Bolsista de Iniciação Científica/IAC/Unicamp

As características químicas e mineralógicas do solo sofrem modificações nos diferentes horizontes do perfil e também dentro de um mesmo horizonte com o aumento da profundidade. Em Latossolos este fato muitas vezes talvez não seja muito intenso. A variação de diferentes atributos ao longo do perfil influencia a mobilidade de metais, uma vez que a interação dos íons com as superfícies reativas é decorrente destes atributos, influenciando assim na adsorção e dessorção dos metais no solo, podendo levar à contaminação da água subterrânea.

Neste trabalho são apresentados os resultados de experimentos de adsorção competitiva, e dessorção, de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, em amostras de um Latossolo vermelho amarelo distroférico, que recebeu lodo de esgoto em superfície, coletadas de 0 a 5 metros de profundidade, e das variações dos principais atributos destas amostras.

As amostras foram coletadas nas profundidades 0 (topo); 1; 2; 3; 4 e 5 (base) metros no campo experimental da EMBRAPA Meio Ambiente (Jaguariúna-SP), num Latossolo vermelho amarelo distroférico, onde está sendo aplicado lodo de esgoto. Todos os ensaios foram realizados com amostras da fração argila. As amostras tiveram suas características químicas (pH, capacidade de troca de cátions-CTC, matéria orgânica-MO, ponto de efeito salino nulo-PESN) e o teor de óxidos de Fe, determinados segundo Camargo et al. (1986). As determinações mineralógicas foram obtidas por difratometria de raios-x.

Nos experimentos de adsorção foram utilizados 2g da fração argila nos quais adicionaram-se 40mL de solução polimetálica de nitratos de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, (pH = 5,4) nas concentrações 0, 5, 15, 25, 35 e 50mg/L de cada metal; os experimentos foram feitos em duplicata. A dessorção foi realizada nas amostras do experimento de adsorção pela adição de 40 mL de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 100 mmol/L (pH = 5), em apenas uma vez. Em ambos os casos as amostras permaneceram em equilíbrio por 48h, sendo agitadas por 6h a cada 8h, posteriormente as suspensões foram centrifugadas e o sobrenadante foi filtrado. No experimento de dessorção foram realizadas as correções das concentrações obtidas em virtude da solução do procedimento de adsorção retida na amostra de solo. As concentrações dos metais em solução foram determinadas por ICP-AES.

A energia livre das reações de adsorção foi calculada segundo Silveira et al. (1999).

De maneira geral, de todos os atributos estudados (Tabela 1), os teores de óxido de Fe mal cristalizado e de matéria orgânica diminuíram com a profundidade, os valores do PESN aumentaram, e os outros estiveram em valores muito próximos. A comparação do PESN com o pH_{CaCl_2} dá indicação do aparecimento de carga líquida positiva a partir da amostra coletada a 280-300 cm de profundidade.

A mineralogia permaneceu invariável ao longo do perfil do solo sendo os principais minerais determinados, com suas distribuições relativas: caulinita > quartzo > gibbsita > goethita.

Com relação aos óxidos, observa-se que os teores de óxidos de ferro bem cristalizados sofreram um pequeno aumento em maiores profundidades, enquanto que os demais óxidos de Al (bem e mal cristalizados) e óxido de Fe mal cristalizado tiveram seus teores diminuídos com o aumento da profundidade (Tabela 1).

Nos experimentos de adsorção, em todas as amostras (Tabela 2), o Cu e o Pb foram os metais mais adsorvidos pelo solo, seguidos do Cd, Ni e Zn. A variação da energia livre da reação de adsorção teve um comportamento semelhante para todos os elementos em todas as amostras: os valores da energia livre (em módulo) diminuíram com o aumento das concentrações das soluções de adsorção e também houve uma diminuição da energia livre com o aumento da profundidade das amostras (Tabela 2).

Comparativamente, pode-se observar (Tabela 2) que a fração adsorvida (razão entre a quantidade adsorvida de metal pela quantidade disponível do metal em solução) decresceu com o aumento das concentrações das soluções polimetálicas para todas as amostras e também decresceu com o aumento da profundidade, para todos os elementos. As frações adsorvidas seguiram a seguinte ordem: Pb > Cu >> Ni > Zn > Cd. Para as amostras que estiveram em contato com as soluções com maiores concentrações dos metais (50mg/L de cada metal) foram obtidos os seguintes valores máximos de adsorção (do topo para a base): Cu (918 à 463 mg/kg de solo); Pb (989 à 663 mg/kg de solo); Cd (559 à 193 mg/kg de solo); Ni (517 à 378 mg/kg de solo) e Zn (495 à 306 mg/kg de solo).

Na dessorção realizada com solução de $Ca(NO_3)_2$ nas amostras de solo que adsorveram os metais (Tabela 2), a fração dessorvida (razão entre a quantidade de metal dessorvida pela quantidade de metal adsorvida) dos metais teve um comportamento que refletiu a energia livre de adsorção dos metais pelo solo. Os elementos e as amostras com as menores energias livres de adsorção (em módulo) foram os que sofreram as maiores dessorções, apontando para uma retenção mais fraca dos elementos. A dessorção do Cd foi

sempre superior à adsorção, pois seus valores são superiores à unidade, enquanto que para o Ni a fração dessorvida tende a ser menor que a adsorção, e para o Zn a fração dessorvida foi maior que a adsorção ou se igualou à ela, nas amostras que tiveram contato com as soluções de adsorção com maiores concentrações. O Cu e o Pb tiveram um comportamento semelhante entre si: foram os elementos que sofreram menos dessorção, em geral havendo um pequeno aumento da fração dessorvida nas amostras que tiveram contato com as soluções de adsorção com maiores concentrações.

Ao longo do perfil do poço, a maior variação observada dentre os atributos do solo foi a redução dos teores de matéria orgânica, seguida de uma redução menos expressiva da quantidade de óxidos de Fe amorfo e de Al (amorfo e cristalino). A redução de 88% da MO deve influir no aumento do PESN, que também deve ter tido contribuição do aumento do óxido de Fe cristalino, na redução da CTC (77%), e nas reduções da capacidade de adsorção dos metais pesados pelo solo: Cd (77%), Cu (50%), Ni (26%), Pb (32%), e Zn (38%). As maiores reduções do Cd e do Cu podem indicar que estes elementos teriam maior afinidade pela MO do que pelos óxidos de Fe e Al, em oposição ao Ni, Pb e Zn que foram menos afetados pela diminuição da matéria orgânica.

Ao longo do perfil do solo foram observadas uma diminuição nas capacidades de adsorção e retenção, e o aumento da dessorção dos metais pelo solo, o que foi refletido pela diminuição (em módulo) da energia livre das reações de adsorção, indicando uma possível susceptibilidade do transporte de metais em solução para maiores profundidades e contaminação da água subterrânea. Esse comportamento do solo deve estar relacionado a variações de alguns de seus atributos. As possíveis causas destas variações são: diminuição da matéria orgânica e aumento no PESN, com a inversão da carga superficial de negativa para positiva com o aumento da profundidade. A seletividade na adsorção/dessorção competitiva dos metais apontou Cd e Zn como os elementos com maior mobilidade, seguidos do Ni, Cu e Pb.

Agradecimentos: Projeto Financiado com recursos da FAPESP (Processos: 02/09667-3, 02/12671-2, 03/10949-6)

Referências Bibliográficas

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. Campinas, IAC, 1986. 94 p.
SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Energia livre da reação de adsorção de cobre em Latossolos ácidos. *Scientia Agrícola*, v56, p.1117-1122. 1999.

Tabela 1: Atributos químicos do solo

Profundidade	metal (mg) / g de solo				g/dm ³	PESN	pH _{CaCl2}	mmol _c /kg
	Al-mal crist	Fe – mal crist	Al crist	Fe crist				
0-15 cm	14	1	27	70	35	3,2	5,2	88,7

100-120 cm	21	0,8	28	71	11	3,6	4,2	64,7
180-200 cm	18	0,5	28	71	12	4,6	4,1	81,2
280-300 cm	15	0,2	26	72	5	5,2	4,3	29,4
375-400 cm	11	0,2	18	73	5	6	4,9	22,8
475-500 cm	10	0,2	17	76	4	6,3	4,6	19,8

Tabela 2: Energias livres de adsorção e frações adsorvida e dessorvida

Amostras /profundidade	Conc. de metais na sol. de adsorção(mg/L)	Valores de energia livre (em módulo) das reações de adsorção (kJ/mol)					Fração Adsorvida					Fração Dessorvida				
		Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
0-15 cm	5	29	29	26	32	26	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,4	0	1,1	0	1,8
	15	25	29	23	35	23	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	1,7	0,1	1,2	0,1	1,8
	25	23	28	22	36	22	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	2	0,2	1,3	0,1	2
	35	22	27	21	33	21	0,4	0,5	0,3	0,5	0,3	1,9	0,3	1,2	0,1	1,8
	50	21	25	21	30	20	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	1,9	0,5	1,1	0,2	1,7
15-30 cm	5	23	30	23	32	23	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	2,2	0,2	1,3	0,2	1,8
	15	21	26	21	29	21	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	2,1	0,5	1,2	0,4	1,6
	25	20	24	20	27	20	0,2	0,4	0,2	0,5	0,2	2	0,7	1	0,5	1,4
	35	20	23	20	25	20	0,2	0,4	0,2	0,5	0,2	1,9	0,7	0,9	0,5	1,2
	50	20	22	20	24	20	0,1	0,4	0,2	0,4	0,2	1,6	0,8	0,7	0,6	1
100-120 cm	5	21	26	21	30	21	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	2,3	0,4	1,1	0,5	1,7
	15	20	23	20	25	20	0,1	0,4	0,2	0,5	0,2	1,9	0,6	0,7	0,5	1,2
	25	19	22	20	23	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	1,8	0,7	0,7	0,6	1
	35	19	21	20	22	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	1,8	0,7	0,6	0,6	1
	50	19	21	20	22	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,1	1,9	0,8	0,6	0,6	1
180-200 cm	5	20	24	20	26	20	0,2	0,4	0,2	0,5	0,2	1	0,2	0,5	0,2	0,7
	15	19	22	20	24	20	0,1	0,4	0,2	0,4	0,2	1,5	0,5	0,5	0,5	0,8
	25	19	21	20	23	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	1,4	0,6	0,5	0,6	0,8
	35	19	21	20	22	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,1	1,2	0,6	0,4	0,6	0,7
	50	19	21	20	22	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,1	1,2	0,7	0,4	0,6	0,6
280-300 cm	5	20	24	21	27	21	0,2	0,4	0,3	0,5	0,3	1,9	0,3	0,9	0,4	1,3
	15	20	22	20	23	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	1,8	0,5	0,7	0,5	1,1
	25	19	21	20	22	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	1,7	0,5	0,6	0,5	0,9
	35	19	21	20	22	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	1,4	0,6	0,5	0,5	0,8
	50	19	21	20	22	20	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	1,2	0,6	0,5	0,6	0,8
375-400 cm	5	22	25	22	30	22	0,3	0,5	0,4	0,5	0,4	2,1	0,2	1,2	0,1	1,5
	15	20	22	21	24	21	0,2	0,4	0,3	0,5	0,3	2	0,3	1	0,3	1,3
	25	20	21	20	23	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	2	0,4	0,8	0,3	1,2
	35	20	21	20	22	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	1,6	0,5	0,7	0,4	1
	50	19	21	20	22	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	1,5	0,5	0,6	0,4	0,9
475-500 cm	5	21	23	22	27	21	0,3	0,4	0,4	0,5	0,3	2,3	0,5	1,3	0,2	1,7
	15	20	22	21	24	20	0,2	0,3	0,3	0,4	0,2	2	0,6	0,8	0,4	1,3
	25	20	21	20	22	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	2	0,6	0,8	0,5	1,2
	35	19	21	20	22	20	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	1,9	0,7	0,7	0,5	1,1
	50	19	20	20	21	20	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	1,8	0,7	0,7	0,5	1