

Estudo da biodisponibilidade de zinco em solos por isoterma de adsorção.

Marlene Flues, Amanda Paccini Celebroni, Denise Alves Fungaro

Resumo O solo ao redor da usina termoeletrica a carvão de Figueira (PR) está sujeito a contaminação devido à sua operação. Estudos anteriores mostraram que as cinzas da termoeletrica a carvão apresentam uma alta concentração de zinco, e, portanto este elemento é o principal responsável no caso de contaminação do solo da região, principalmente por deposição atmosférica. As isotermas de adsorção constituem uma maneira interessante para estimar a biodisponibilidade de Zn no solo através do coeficiente de distribuição (Kd). Um solo superficial foi caracterizado física e quimicamente. Nesta amostra estudou-se a capacidade de adsorção Zn pelo solo. A capacidade máxima de adsorção de Zn neste solo segundo o modelo de Freundlich foi de 0,123 mg g⁻¹. O Kd foi determinado pela isoterma de adsorção e o resultado obtido (Kd=50 L kg⁻¹) mostrou-se concordante com o valor obtido pelo método de extração.

Palavras-chave solo, zinco e biodisponibilidade.

I. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o aumento de descargas antrópicas de metais tóxicos no meio ambiente terrestre (solo) tem causado preocupações quanto ao seu impacto ao ecossistema e a saúde humana. Apesar da maioria dos metais permanecer relativamente imóvel na maioria dos tipos de solos, sua mobilidade sob certas condições da solução do solo podem causar a migração destes contaminantes pelos macroporos podendo ser assimilado pelas plantas ou carregado para a água subterrânea.

O metal contaminante quando introduzido no solo pode formar complexos na esfera interna ou externa dos componentes do solo com diferentes ligantes inorgânicos (OH⁻, HCO₃⁻) ou ligantes orgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos). A força de ligação deste metal com o solo determina a concentração do metal na fase líquida do solo (solução do solo). Conforme o tipo de reação que ocorre este metal estará mais móvel e biodisponível para os demais compartimentos do ecossistema. [1]

Marlene Flues, mflues@ipen.br, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av Prof Lineu Prestes n.2242, Cidade Universitária 05508-000 São Paulo-SP Tel +55-11-38169333, Amanda Paccini Celebroni, amandapaccini@aol.com, Denise Alves Fungaro, dfungaro@ipen. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av Prof Lineu Prestes n.2242, Cidade Universitária 05508-000 São Paulo-SP Tel +55-11-38169333,

Este trabalho foi financiado pelo CNPq/ PIBIC e IPEN.

De acordo com Shuman[2] os metais encontrados no solo podem estar ligados de várias formas:

- 1) dissolvido na solução do solo
- 2) ocupando pontos de troca sobre constituintes inorgânicos do solo
- 3) especificamente adsorvidos sobre pontos inorgânicos do solo
- 4) associado a matéria orgânica insolúvel do solo
- 5) precipitado puramente ou misturados
- 6) presente na estrutura de minerais secundários
- 7) presente na estrutura primária

Para os casos das situações de 1 a 5 a concentração dos metais representa o metal introduzido no solo de forma antrópica.

Estudos de avaliações de contaminação de solos objetivam prever o transporte do poluente e o seu efeito potencial biológico. A chave destas avaliações está centrada na compreensão da forma de ligação do contaminante ao solo. Essa avaliações são complexas pois os solos variam muito em composição. Basicamente a fase sólida do solo consiste de uma fração inorgânica (óxidos, hidróxidos de Fe, Al e Mn, carbonatos sulfatos etc.), derivados da sua rocha original através do intemperismo e também de uma fase orgânica produzida pela decomposição de plantas e animais. [3]

Para estudar a propriedade de sorção de um metal pelos constituintes do solo é geralmente empregado o conceito de coeficiente de equilíbrio de distribuição (Kd). Na literatura [4,5] encontram-se diversas definições para o coeficiente de partição de metais em solos, que na verdade, traduzem o mesmo conceito, isto é, no sistema solo (fase sólida e líquida) existe uma relação da concentração do composto que está adsorvido na fase sólida (solo) com a concentração que está na fase líquida (solução do solo). Assumindo que exista uma condição de equilíbrio entre solo e água.

O Kd de um metal no solo depende das características do solo (pH, textura, óxidos, matéria orgânica MO, capacidade de troca catiônica CTC) e da solução do solo (carbono orgânico dissolvido DOC, íons) e do metal (concentração, forma química).

O pH do solo é um parâmetro muito importante na distribuição do metal nas fases sólida e líquida do solo. De modo geral, o Kd para os metais Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb é diretamente proporcional ao pH. Mas dependendo de outras características do solo, alguns metais podem

apresentar um comportamento diferente. Gao e colaboradores [5] determinaram Kd para metais em 9 solos tratados com lodo de esgoto em função do pH mais baixos, 4,5 e 6,5. Os metais Cr, Cu e Pb apresentaram um Kd maior para o pH mais baixo, 4,5 para dois tipos de solo onde a porcentagem de carbono orgânico era maior em relação aos demais solos. Sabe-se que Cu e Pb têm grande afinidade com a matéria orgânica para formar complexos. No caso do Zn a sua mobilidade torna-se mais acentuada a pH menores que 4.

Existem várias metodologias para determinar Kd:

1) pela determinação da concentração parcial do metal na fase sólida por extração com uma solução de ácido nítrico concentrado (método EPA 3051) [6] e a determinação da concentração dos metais biodisponível através de uma extração com uma solução complexante de EDTA-NH₄ [7] Com as concentrações obtidas pelas duas extrações o Kd é calculado pela razão da concentração parcial do metal na fase sólida (mg kg⁻¹) e a concentração biodisponível do metal na solução do solo (mg L⁻¹)

2) pela isoterma de adsorção que representa a relação entre a quantidade de metal adsorvido pelo solo e a concentração em equilíbrio do metal na solução do solo.[5,8] Se a relação é linear num certo intervalo de concentração estudado, então o processo de adsorção pode ser descrito por um coeficiente simples, o coeficiente de distribuição (Kd). Para metais, geralmente esta relação somente é linear num intervalo baixo de concentração. Outras equações devem ser usadas para descrever todos os dados, como a equação de Freundlich e Langmuir.

O comportamento de adsorção não linear é geralmente interpretado como indicação de multi pontos de adsorção que apresentam diferentes energias de retenção. Este mecanismo a baixa concentração é atribuído especificamente a processos de adsorção, enquanto o mecanismo a alta concentração tem sido considerado pelas reações de troca e precipitação.

O objetivo do presente trabalho é avaliar a contaminação do solo de Figueira por zinco usando a técnica de isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção constituem uma maneira interessante para estimar a biodisponibilidade de Zn no solo. Sabe-se que o solo ao redor da usina termoeletrica a carvão de Figueira (PR) está sujeito a contaminação devido a sua operação. As cinzas volantes emitidas pela usina contêm um elevado índice de metais tóxicos. Estudos anteriores [9] mostraram que as cinzas da termoeletrica a carvão apresentam uma alta concentração de zinco, e portanto, este elemento é o principal responsável no caso de contaminação do solo da região, principalmente por deposição atmosférica.

DESCRIÇÃO DO LOCAL

A usina termelétrica a carvão localiza-se no município de Figueira, Nordeste do Estado do Paraná (23°52' Sul e 50°24' Oeste), a 315km da capital Curitiba. O contexto climático de Figueira é Cfb, ou seja, subtropical úmido mesotérmico com médias máximas de 26°C e mínimas de 11°C. A umidade relativa média do ar é de 67% e o índice pluviométrico anual médio dos últimos 10 anos é de

1398mm. Na vegetação local predomina o cerrado (tropical Savannah) e o relevo é suave e ondulado, com altitude média de 600m. O solo é classificado como podzólico vermelho-amarelo-álico-abrupto, considerado ácido, com baixa saturação de bases, alta saturação de alumínio trocável e argila de alta atividade. Na região de Figueira a termelétrica (10MWe) e a mina de carvão são as principais atividades industriais.

PARTE EXPERIMENTAL

Para avaliar a adsorção de Zn no solo, foi coletada uma amostra de solo do horizonte A (0-25cm) a uma distância de 1 km da Usina Termoeletrica de Figueira (município de Figueira, Paraná), na direção predominante dos ventos (noroeste). A amostra foi seca à temperatura ambiente, seguida de peneiramento (2x2 mm) e homogeneização. Para caracterização do solo determinou-se a granulometria (% de argila, silte e areia), pH, porcentagem de matéria orgânica (MO) e a capacidade de troca catiônica (CTC).

A capacidade de adsorção do zinco no solo foi obtida pelo contato do solo com uma solução de zinco seguindo o procedimento abaixo:

- 1) Pesaram-se 3 g de solo para um tubo de centrífuga de 50 mL.
- 2) Adicionaram-se 30 mL de solução de ZnSO₄, variando a concentração de 5 a 200 mg L⁻¹.
- 3) Agitou-se a mistura por 24 horas.
- 4) Centrifugou-se e transferiu-se o sobrenadante para um frasco de 50 mL.
- 5) Na solução sobrenadante foi determinada a concentração de zinco por voltametria de redissolução anódica (Autolab PGSTAT 30).
- 6) Com os resultados das concentrações de zinco no equilíbrio (Ce), calculou-se a quantidade de zinco adsorvida no solo (qe).
- 7) Foram traçadas as curvas de adsorção e isotermas de Langmuir e Freundlich

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. Caracterização do solo

Os resultados da caracterização física e química do solo foram apresentados na Tabela I. As características do solo (A) mostram que o solo apresenta uma alta porcentagem de argila e matéria orgânica o que deveria acarretar uma alta capacidade de troca catiônica (CTC). No entanto, observa-se que o valor de CTC não é tão alto quanto esperado. Isto se deve a acidez acentuada do solo (A) (pH=3,2) que tende a favorecer a liberação do metais para a solução do solo.

TABELA I
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO SOLO

Análise granulométrica	pH	Capacidade de troca catiônica (CTC)	Matéria Orgânica (MO)
Areia : 24%	3,2	33,2 meq.100g ⁻¹	10,3%
Silte : 18%			
Argila : 58%			

2. Isotermas de Adsorção

A Tabela II apresenta os resultados das concentrações de zinco no equilíbrio (C_e) obtidas na solução sobrenadante da solução de zinco em contato com o solo e os respectivos valores de q_e , $\log C_e$, $\log q_e$ e C_e/q_e .

TABELA II
CONCENTRAÇÕES E PARÂMETROS DE ZINCO PARA AS ISOTERMAS

Zn (C_e) (mg L^{-1})	Zn adic. (mg L^{-1})	Zn (q_e) (mg kg^{-1})	Log C_e	Log q_e	C_e/q_e
0,31	5	46,88	-0,0051	1,67	0,0067
1,96	20	180,38	0,29	2,26	0,011
3,60	30	264,03	0,56	2,42	0,013
8,83	50	411,71	0,95	2,61	0,021
14,45	70	555,47	1,16	2,74	0,026
82,4	200	1175,96	1,92	3,07	0,070

Com os dados da Tabela II traçou-se a curva de adsorção relacionando a quantidade de zinco adsorvida (q_e) e a concentração de zinco na solução final, ou concentração de equilíbrio, (C_e) apresentada na Fig. 1. A curva representa uma típica curva de adsorção de metais por solo como pode ser observado em outros trabalhos da literatura [8,10,11]. A parte linear da curva permite o cálculo do valor do coeficiente de distribuição (K_d). O K_d foi determinado pela relação Δq_e (mg kg^{-1}) / ΔC_e (mg L^{-1}) e o valor obtido para Zn foi de 50 (L kg^{-1}). Este valor mostrou-se muito concordante com o valor médio encontrado para o K_d calculado pela metodologia da relação entre as concentrações parciais e biodisponíveis, descrita na introdução, dos solos da região de Figueira estabelecidas em outro projeto [12]. O valor médio encontrado neste trabalho foi de 25 L kg^{-1} , com valores variando de 15 a 38 L kg^{-1} .

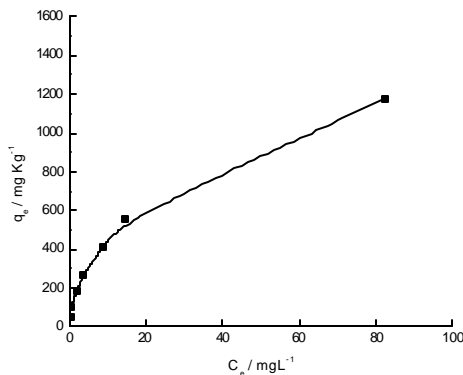


FIGURA 1 Curva de adsorção de Zn no solo

Modelo de Langmuir

Com os dados da Tabela II traçou-se a isoterma de Langmuir $C_e/q_e \times C_e$ apresentada na Fig. 2. A equação de reta para o modelo de Langmuir (1) é dada pela expressão (1):

$$C_e/q_e = 1/(Q_0 \times b) + C_e/Q_0 \quad (1)$$

Onde:

C_e = concentração do equilíbrio (concentração final)

q_e = quantidade de metal adsorvida

Q_0 = capacidade de adsorção

b = energia livre de adsorção

A equação da Fig.2 do modelo de Langmuir é expressa pela eq.(2):

$$C_e/q_e = 0,01149 + 7,2677 \times 10^{-4} C_e \quad (2)$$

Para a equação de reta (2), o coeficiente angular corresponde a $1/Q_0$ e o valor obtido para o coeficiente linear será correspondente a $1/(Q_0 \times b)$. Assim por cálculo obteve-se $Q_0 = 1,38 \text{ mg.g}^{-1}$ e $b = 0,063 \text{ L mg}^{-1}$.

O grau de desenvolvimento do processo de adsorção, para Langmuir, é indicado pelo valor de R_L . Este valor poderá ser calculado utilizando os valores obtidos de Q_0 e b , relacionando-os na equação (3):

$$R_L = \frac{1}{1 + (b \times C_0)} \quad (3)$$

onde C_0 é a maior concentração inicial. A Tabela III apresenta a relação entre o valor de R_L e o comportamento do processo de adsorção.

O valor calculado para R_L pela equação (3) foi de 0,073 portanto comparando este valor com a Tabela III conclui-se que o grau de desenvolvimento do processo de adsorção é favorável para o solo estudado.

TABELA III
RELAÇÃO ENTRE R_L E O PROCESSO DE ADSORÇÃO

R_L	Processo de adsorção
> 1	Não favorável
$= 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$= 0$	Irreversível

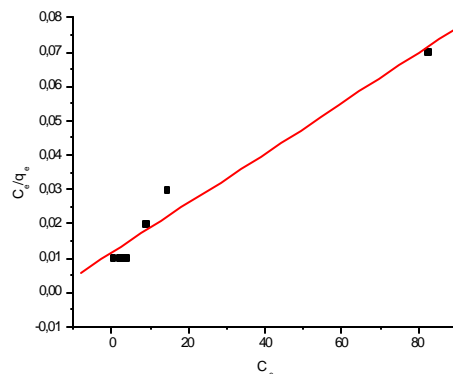


FIGURA 2 – Isoterma de Langmuir de Zn no solo.

Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Fig. 3) foi obtida pelo gráfico $\log q_e \times \log C_e$ (Tabela II). Para o modelo de Freundlich, o coeficiente angular obtido corresponde a $1/n$ e o coeficiente linear corresponde a $\log K_f$. A equação de reta para o modelo de Freundlich é dada pela expressão (4):

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \times \log C_e \quad (4)$$

onde:

K_f = capacidade de adsorção

n = constante de Freundlich (indica a eficiência do processo de adsorção)

A equação da Fig.3 do modelo de Freundlich é expressa pela eq.(5):

$$\log q_e = 2,08859 + 0,58267 \times \log C_e \quad (5)$$

Efetuada o cálculo obtem-se $n=1,7$ e $K_f= 0,123 \text{ mg g}^{-1}$.

O valor de n deve ser sempre maior que 1 e quando estiver no intervalo entre 2 e 10 indica que o processo de adsorção é favorável.

O valor obtido de n é aproximadamente 2 indicando que o processo de adsorção é favorável e a adsorção máxima de zinco pelo solo estudado foi de $0,123 \text{ mg g}^{-1}$.

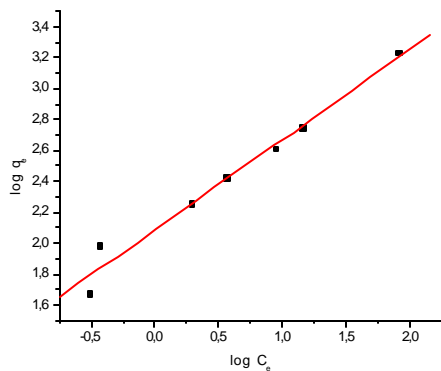


FIGURA 3 – Isoterma de Freundlich de Zn no solo.

O solo em estudo apresentou alta porcentagem de argila, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica que favorecem a adsorção de metais e diminuem a sua mobilidade [13]. Dados da literatura [14] mostram que o zinco tende a ser mais móvel a $\text{pH} < 6$ e apresenta baixa afinidade pela matéria orgânica.

Apesar da elevada quantidade de argila e alto teor de matéria orgânica influenciarem positivamente na adsorção de zinco pelo solo, o baixo valor de pH favoreceu a desorção do metal no solo, confirmando os resultados obtidos de baixo K_d e capacidade de adsorção média.

CONCLUSÃO

A aplicação das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich mostraram que o solo estudado da região de Figueira apresenta um sistema favorável no processo de adsorção de zinco, mas com uma capacidade média de adsorção para zinco. O pH muito ácido foi o parâmetro responsável pela maior disponibilidade do Zn no solo em estudo. Aplicação da curva de adsorção para a determinação do K_d mostrou resultado concordante ao valor obtido pelo método de extração. Portanto, a determinação da biodisponibilidade pelo K_d obtido da curva de adsorção mostrou ser uma forma interessante de

avaliação da disponibilidade de metais no solo. O método de isotermas de adsorção apresenta ainda uma vantagem adicional em relação ao método de extração, pois permite o cálculo da adsorção máxima de zinco no solo em questão.

REFERÊNCIAS

- [1] McBride, M.B.; "Environmental Chemistry of Soils"; Oxford, 1994, New York, NY.
- [2] L.M.Shuman, 1991. "Chemical forms of micronutrients in soils. In J. J. Mortvedt (ed.). Micronutrients in agriculture. Soil Soc. Soc. Amer. Book Series #4. *Soil Sci. Soc. Amer.*, 1991, Inc., Madison, WI.
- [3] Blume, H.P.; „Handbuch des Bodenschutzes“; Ecomed, 1992, Germany
- [4] M.B.McBride, C.E.Martinez,E.Topp,L.Evans. "Trace metal solubility and speciation in calcareous soil 18 after no-till sludge application" *Soil Science*, 2000, v.165, p.646-656.
- [5] S. Gao, W.J. Walker, R.A.Dahlgren, J.Bold "Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr on soils treated with sewages sludge supernatant." *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, v.93, p.331-345.
- [6] A.D.Hewitt, C.M.Reynolds "Dissolution of metals from soils and sediments with a microwave/ Nitric Acid digestion techniques" *Spectroscopy* 1990, v.11, p. 187-192.
- [7] A.M.Ure, P.H.Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink " Speciation of heavy metals in soils and sediment. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the European communities. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, 1993, v.51, p. 135-151.
- [8] J.E.McLean, B.E.Bledsoe " Groundwater issue – Behavior of metals in soils" *Report EPA/540/S-92/018*
- [9] I.M.C.Camargo, P.Hama, M.B.Cotrin, P.M.Figueiredo,M.Flues. "Avaliação da contaminação biodisponível de metais no solo sob influência da atividade de uma termoeletrica a carvão" In:Congresso Brasileiro de Geoquímica 21-26 de outubro, 2001, Curitiba, PR
- [10] F.F.Sodré, E.Lenzi, A.C.S. da Costa " Utilização de modelos físico químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos" *Quimica Nova*, 2001, V24, p.324-330.
- [11] G.Welp,G.W.Brummer "Adsorption and solubility of ten metals in soil sample of different composition" *Journal of plant nutrition and soil science – Zeitschrift fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde*. 1999,v.162, p.155-161.
- [12] I.M.C.Camargo "Estudo dos coeficientes de partição de metais no solo de Figueira" *comunicação pessoal*, 2004
- [13] H.A.Elliot, M.R.Liberati, C.P.Huang "Competitive Adsorption of Heavy Metals by soils" *Journal Environmental Quality V.15, 1996, p.214-219.*
- [14] L.M.Shuman, 1975. "The effect of soil properties on zinc adsorption by soils". *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1975, 39:454-458.