

Estudo da sorção de chumbo em solos intemperizados e em suas diferentes frações

Lead sorption study in weathered soils in its different fractions

Estudio de la sorción de plomo en suelos erosionados y sus diferentes fracciones

Recebido: 02/12/2019 | Revisado: 10/12/2012 | Aceito: 06/03/2020 | Publicado: 23/03/2020

Jussara Aparecida de Oliveira Cotta

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6914-1176>

Universidade do Estado de Minas Gerais, Brasil

E-mail: japcotta@hotmail.com

Marina de Castro Rodrigues

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6573-584X>

Universidade do Estado de Minas Gerais, Brasil

E-mail: marinadecastrorodrigues1@gmail.com

Resumo

Dentre os processos de acúmulo de metais tóxicos pelo solo, como o chumbo (Pb), o de adsorção é um dos mais notados. No solo, a adsorção refere-se à passagem de um soluto da fase aquosa para a superfície de um adsorvente sólido. Considerando-se que as isotermas de adsorção no solo muitas vezes variam fortemente de solo para solo, são necessários estudos mais detalhados do comportamento de metais em solo brasileiro, para melhor adequação dos modelos às condições climáticas e ambientais brasileiras. Assim, o objetivo é estudar a adsorção de chumbo (Pb) em um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e um Argissolo Vermelho Amarelo (AVA) e em suas diferentes frações granulométricas. Para determinar a relação entre a quantidade de um composto adsorvido a partir de soluções pelo solos, a várias concentrações, e a quantidade remanescente nessas soluções, são utilizadas isotermas de adsorção que geram resultados quantitativos. Foi também calculado o coeficiente de distribuição (K_d) do metal pelos solos e pelas suas diferentes frações. Neste estudo, em específico, foi possível verificar que a maior adsorção de Pb^{+2} foi observada pela fração silte + argila dos solos, segundo as isotermas. Quanto à classificação das isotermas, o AVA apresentou isotermas do tipo L e o LVA do tipo H. A partir dos valores de K_d percebe-se que o chumbo apresenta uma alta afinidade pelo LVA e baixa afinidade pelo AVA. Concluindo,

que o modelo de Freundlich adequou-se bem aos resultados experimentais de adsorção de chumbo pelos solos.

Palavras chave: Isotermas de adsorção, Modelo de Freundlich, Chumbo.

Abstract

Among the toxic metals soil accumulation processes, such as lead (Pb), adsorption is one of the most noticed. For soils, adsorption is the passage of a solute from the aqueous phase to the solid adsorbent surface. Considering that the soil adsorption isotherms often vary strongly from soil to soil, more detailed studies of the metals behavior in Brazilian soil are necessary, in order to better adapt the models to Brazilian climatic and environmental conditions. Thus, the objective is to study the lead adsorption (Pb) in a Red-Yellow Latosol (RYL) and a Red-Yellow Argisol (RYA) and its different granulometric fractions. To determine the ratio between the amount of a compound adsorbed from solutions at various concentrations and the amount remaining in these solutions, adsorption isotherms are generated which gives quantitative results. The coefficient of distribution (K_d) of the metal by the soils and their different fractions was also calculated. In this study, it was possible to verify that the higher adsorption of Pb^{+2} was observed by the silt + clay soil fraction, according to the isotherms. As for the classification of the isotherms, the RYA presented the type L isotherm and the RYL the type H. From the values of K_d it is noticed that the lead has a high affinity for the RYA and low affinity for the RYL. In conclusion, the Freundlich model was well suited to the experimental results of lead adsorption by soils.

Keywords: Adsorption isotherms, Freundlich's model, Lead.

Resumen

Entre los procesos de acumulación de metales tóxicos por el suelo, como el plomo (Pb), la adsorción es uno de los más notados. En el suelo, la adsorción se refiere al paso de un soluto de la fase acuosa a la superficie de un adsorbente sólido. Teniendo en cuenta que las isotermas de adsorción en el suelo a menudo varían mucho de un suelo a otro, son necesarios estudios más detallados del comportamiento de los metales en el suelo brasileño, para adaptar mejor los modelos a las condiciones climáticas y ambientales de Brasil. Por lo tanto, el objetivo es estudiar la adsorción de plomo (Pb) en un Latosol Rojo Amarillo (LVA) y un Argisol Rojo Amarillo (AVA) y en sus diferentes fracciones granulométricas. Para determinar la relación entre la cantidad de un compuesto adsorbido de las soluciones por el suelo, a varias concentraciones, y la cantidad restante en estas soluciones, se usan isotermas de adsorción

que generan resultados cuantitativos. También se calculó el coeficiente de distribución (K_d) del metal a través de los suelos y sus diferentes fracciones. En este estudio, en particular, fue posible verificar que la mayor adsorción de Pb^{+2} fue observada por la fracción limo + arcilla de los suelos, de acuerdo con las isothermas. En cuanto a la clasificación de las isothermas, el AVA presentó isothermas de tipo L y el LVA de tipo H. De los valores de K_d se observa que el plomo tiene una alta afinidad por LVA y una baja afinidad por AVA. En conclusión, el modelo de Freundlich se adaptó bien a los resultados experimentales de la adsorción de plomo por los suelos

Palabras clave: Isothermas de adsorción, Modelo de Freundlich, Plomo

1. Introdução

É importante conhecer a capacidade de sorção e de complexação das diferentes frações do solo com metais, tais como o chumbo, dado que no Brasil, teores de chumbo (Pb) superiores aos citados na literatura mundial, têm sido observados em alguns fertilizantes e calcários, biossólidos e compostos de lixo urbano (Amaral Sobrinho, Costa, Oliveira & Velloso, 1992). Segundo Pierangeli, Guilherme, Oliveira, Curi & Silva, (2001), apesar de existirem normas regulamentares relativas à concentração máxima permitida de Pb para que um resíduo ou corretivo possa ser adicionado aos solos, elas são muito genéricas, uma vez que não levam em consideração as características físico-químicas dos solos.

O conhecimento do comportamento adsorptivo de metais pelos solos é de grande importância, pois os efeitos desfavoráveis resultantes de altas concentrações estão relacionados à habilidade do solo em adsorver tais elementos (Jordão, Alves, Pereira & Bellato, 2000). Assim 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. O transporte, transformações e efeitos biológicos deste metal no solo e sistemas aquáticos dependem fortemente de sua capacidade de retenção pela fase sólida organo-mineral.

Considerando-se que as isothermas de adsorção no solo muitas vezes variam fortemente de lugar para lugar no campo, são necessários estudos mais detalhados do comportamento de metais e compostos orgânicos em solo brasileiro, para melhor adequação dos modelos às condições climáticas e ambientais brasileiras (D'Agostinho & Flues (2006). A maioria dos estudos realiza os experimentos em meio aquoso, e nem sempre utilizam como adsorvedor um

solo natural, mas sim argilominerais específicos ou ácido húmico puro, que, na realidade não representam fielmente o solo natural. A maioria dos pesquisadores concorda que o comportamento de retenção de metais no solo é fortemente dependente da matéria orgânica do solo. D'agostinho e Flues (2006) observaram que sistemas de sorção de solos com baixos teores de matéria orgânica tendem a gerar isoterms tipo S.

Diante desse contexto o objetivo desse trabalho foi estudar a adsorção de chumbo (Pb) em um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e um Argissolo Vermelho Amarelo (AVA) da região de João Monlevade/MG e suas diferentes frações granulométricas. Para tanto essa pesquisa exploratória foi realizada através de análises das suspensões após ensaios laboratoriais de soluções contendo quantidades crescentes do íon Pb^{+2} em contato com o solo, de modo a verificar a relação entre os íons adsorvidos e a concentração de íons na solução solo, e em seguida quantificar através das isoterms de adsorção.

2. Adsorção

De acordo com a terminologia da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), adsorção é o enriquecimento (adsorção positiva) ou empobrecimento (adsorção negativa) de uma ou mais espécies químicas em uma interface (Calvet, 1989). 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). No processo de adsorção, as moléculas presentes na fase fluída são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Para solos e seus constituintes em condições naturais, adsorção é a passagem de um soluto da fase aquosa para a superfície de um adsorvente sólido e a dessorção é o processo reverso. O soluto pode ser uma molécula neutra ou uma espécie iônica, e o processo pode acontecer em meios macroporos ou microporos.

O fenômeno de sorção decorre da partição dos metais entre as fases sólidas e a solução do solo, sendo dependente das propriedades físico-químicas dos colóides do solo e do metal. A sorção pode ser classificada como sorção física, cujas energias são mais baixas e a natureza química das espécies envolvidas é preservada (Ruthven, 1984). As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de Van Der Waals e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições das forças de Van Der Waals estão sempre presentes, enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes que possuem uma estrutura iônica (Ruthven,

1984). A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração que tornam as moléculas fisicamente presas ao sólido. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. Assim, a sorção física corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas (Droguett, 1983). Tem-se também a sorção química, na qual estão envolvidas energias de ativação do processo com transformação dos compostos. Assim, o sólido é, por exemplo, iônico, e a molécula que se adsorve é polarizável, formando uma ligação forte. A adsorção química envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em estágios. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (Ruthven, 1984).

Tendo-se em vista a importância do fenômeno da adsorção, é necessário considerar, adicionalmente, os fatores que o afetam, entre os quais podem ser citados a natureza da fase sólida inorgânica do solo, o pH, o teor de matéria orgânica e a presença de outros íons (Alleoni, Iglesias, Mello, Camargo, Casagrande & Lavorenti (2005); Appel, Ma, Rhue & Reve, 2008). Os metais pesados, entre eles o chumbo, podem se acumular no solo por diferentes processos, como troca iônica, complexação, adsorção superficial, precipitação, dissolução e reações *redox* (Moreira & Alleoni, 2010). 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, Filho, Oliveira & Bellis, 2009). A adsorção de metais em solos ocorre, preferencialmente, em componentes coloidais orgânicos e inorgânicos, devido à presença de cargas elétricas de superfície onde ocorre a atração por ânions e cátions. Estas cargas podem ser dependentes ou não do pH e se originam pelos grupos funcionais da matéria orgânica e dos minerais (Meurer, Rheinheimer & Bissani, 2006).

Pelo envelhecimento do solo, esses metais podem vir a fazer parte da estrutura de alguns minerais. Quando não ocorre uma interação estável do poluente com o solo, pode haver a migração do poluente, o que culmina com a contaminação da água, de lençóis ou da superfície.

Bolland *et al.* (1977) citado por Linhares *et al.* (2009) consideram que as duas formas mais comuns para a efetiva avaliação da capacidade de adsorção de íons pelos solos são: a que contempla as curvas ou isotermas de adsorção, e a determinação de propriedades do solo que apresentam íntima e consistente correlação com o fenômeno.

Comumente, a relação entre o soluto adsorvido e a concentração de soluto na solução solo é quantificada pela isoterma de adsorção. O procedimento experimental é realizado a partir do contato de soluções que contêm quantidades crescentes do íon metálico (componente a ser adsorvido) com subamostras de solo até atingir o equilíbrio. Após a filtração pode-se obter a concentração do íon que permanece em solução, ou seja, a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg.L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido por massa de solo (x/m em mg.g^{-1}), encontrada pela diferença do valor adicionado. As quantidades adsorvidas dos íons e suas concentrações remanescentes são utilizadas no ajuste de equações, cujos parâmetros podem ser utilizados como índices de adsorção (Martinez & Motto, 2000). Os gráficos x/m em função de C_e são as isotermas. A isoterma de adsorção representa a relação entre a quantidade de um composto adsorvido, a partir de soluções, às várias concentrações e a quantidade remanescente nestas soluções, após determinado período de equilíbrio com um dado solo, à temperatura constante (Vieira, Prado, Landgraf & Rezende, 1999; Arantes, Lima, Nóbrega, Guilherme, Julião & Jesus, 2006). Quantifica-se a adsorção dos compostos pelo solo conforme a expressão 1: $x/m = (C_i - C_e) * v/m$

Em que: x/m = quantidade do chumbo sorvida por massa de solo (mg kg^{-1}); C_i = concentração do chumbo inicial (mg L^{-1}); C_e = concentração do chumbo na solução em equilíbrio com o solo (mg L^{-1}); v = volume da solução do chumbo adicionado (mL); e m = massa de solo utilizada (g).

Várias são as equações propostas para o ajuste dos dados de adsorção, O modelo de Freundlich tem sido largamente utilizado por garantir boa linearidade para solos (Arantes *et al.*, 2006; Vieira *et al.*, 1999). A forma da equação de Freundlich é representada como: $x/m = K_f \cdot C_e^{1/n}$

Na qual K_f é a constante de Freundlich (quando $1/n$ difere de 1, a unidade de K_f é $\text{mg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$) e $1/n$ uma constante (índice de intensidade da adsorção) que depende da substância adsorvida e do meio adsorvente. Os resultados são ajustados usando a regressão linear na forma logarítmica da equação de Freundlich: $\log(x/m) = \log K_f + 1/n \log C_e$, e os valores K_f e $1/n$ da sorção do chumbo são determinados (Arantes *et al.*, 2006; Vieira *et al.*, 1999). Tanto K_f como $1/n$ são parâmetros de regressão característicos para cada sistema solo-metal. Sob as

condições experimentais, a K_f é a quantidade do composto adsorvido ou remanescente no solo, quando a concentração da solução no equilíbrio é igual à unidade ($1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$), ou seja, K_f é o coeficiente de adsorção de Freundlich, intercepto que indica a capacidade do solo em reter um soluto, em mg.kg^{-1} . O parâmetro $1/n$ indica o grau em que a isoterma de adsorção do composto no solo é função da concentração da solução em equilíbrio. Isto significa que a isoterma será estritamente linear quando o valor obtido para $1/n$ for igual à unidade.

As isotermas de adsorção são divididas em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial (Falone & Vieira, 2004; Calvet, 1989). As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S ("Spherical"), L ("Langmuir"), H ("High affinity") e C ("Constant partition"). A isoterma do tipo S tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. A forma L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. As Isotermas do tipo H trata-se de um caso especial de curva do tipo L. Enquanto a isoterma do tipo C apresenta uma curva com aspecto linear.

3. Metodologia

Acerca do enfoque, esta pesquisa pode ser compreendida como de cunho quantitativo, pois gráficos e tabelas foram gerados durante a execução da investigação. A pesquisa quantitativa se centra na objetividade. Influenciada pelo positivismo, considera que a realidade só pode ser compreendida com base na análise de dados brutos, recolhidos com o auxílio de instrumentos padronizados e neutros. A pesquisa quantitativa recorre à linguagem matemática para descrever as causas de um fenômeno, as relações entre variáveis, etc. Quanto aos procedimentos técnicos, a pesquisa pode ser classificada como experimental, uma vez que para alcançar os objetivos, análises químicas foram essenciais. De modo geral, o experimento representa o melhor exemplo de pesquisa científica. Essencialmente, o delineamento experimental consiste em determinar uma matriz de estudo, selecionar as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo, definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz na matriz. Os principais autores que serviram como suporte para esta pesquisa são Calvet (1989), Ruthven (1984), Meurer *et. al* (2010), Droguett, (1983), Vieira *et. al*, (1999), Arantes *et. al*, 2006), Falone & Vieira (2004), D`agostinho & Flues (2006) e Cotta *et. al.*, (2006). Os trabalhos dos autores Linhares *et. al.* (2009), Ruthven (1984), D`Agostinho & Flues (2006), Jordão *et. al* (2000), Ramachandran & D'Souza (1999), Sodré (1999), Sodré

(2001), Mustafa, Singh & Kookana (2004) e Nascimento, Lima, Vidal, Melo & Raulino (2014) dão suporte a análise dos resultados.

O solo utilizado no estudo de adsorção foi coletado na região do médio Piracicaba, no município de João Monlevade, nas posições geográficas 19°49'04.4"S 43°09'12.1"W e 19°48'19.0"S 43°10'59.4"W. Para tal, coletou-se, em média, 5 kg de solo nos horizontes diagnósticos, amostras deformadas e indeformadas, em triplicata (Oliveira, Lemke-de-Castro, Rodrigues & Borges, 2010). O solo foi secado à sombra para obterem-se amostras de terra fina seca ao ar (TFSA) e, posteriormente, as amostras indeformadas do solo foram trituradas e acondicionadas em cadinhos. Em seguida, foram calcinadas em mufla a qual foi mantida a 550 °C por 4 h, obtendo-se solo livre de matéria orgânica. O material foi segregado nas diferentes frações granulométricas definidas pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, sendo: areia (2 a 0,053 mm), silte e argila (< 0,053 mm). A caracterização química e física dos solos foi feita em amostras de terra fina seca ao ar (TFSA), destorroadas e passadas em peneira de 2mm. As análises de pH (em KCl), granulometria e capacidade de troca catiônica (CTC) foram realizadas conforme EMBRAPA (1997). A classificação taxonômica dos solos (EMBRAPA, 2006) e alguns atributos físicos e químicos do Argissolo vermelho Amarelo (AVA) e Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização física e química e composição granulométrica.

Características	Unidade	AVA	LVA
CMT	cmol _c kg ⁻¹	0,66	15,03
AT	cmol _c kg ⁻¹	0,92	0,07
CTC efetiva	cmol _c kg ⁻¹	1,58	15,10
pH		4,42	7,10
MO	%	7,22	12,23
Areia	dag/kg	45	43
Silte	dag/kg	17	39
Argila	dag/kg	38	18

Cátions metálicos totais trocáveis. AT: Acidez trocável. CTC efetiva: Capacidade de troca catiônica efetiva. MO: Matéria orgânica.

Fonte: Fonte: Awabdi, 2016.

A sorção do chumbo pelos solos foi avaliada pelo método da batelada. Os ensaios de sorção foram realizados colocando-se, em frasco de polietileno 200 mL, 5,00 g de solo em diferentes frações granulométricas e adicionando-se, 50,0 mL de soluções em diferentes concentrações do chumbo (40,00; 50,00; 60,00, 80,00 e 100,00 mg.L⁻¹). As soluções foram preparadas em CaCl₂.2H₂O (0,01 mol L⁻¹) como eletrólito-suporte empregando-se, como fonte do metal, o nitrato de chumbo (BOSSO, 2008).

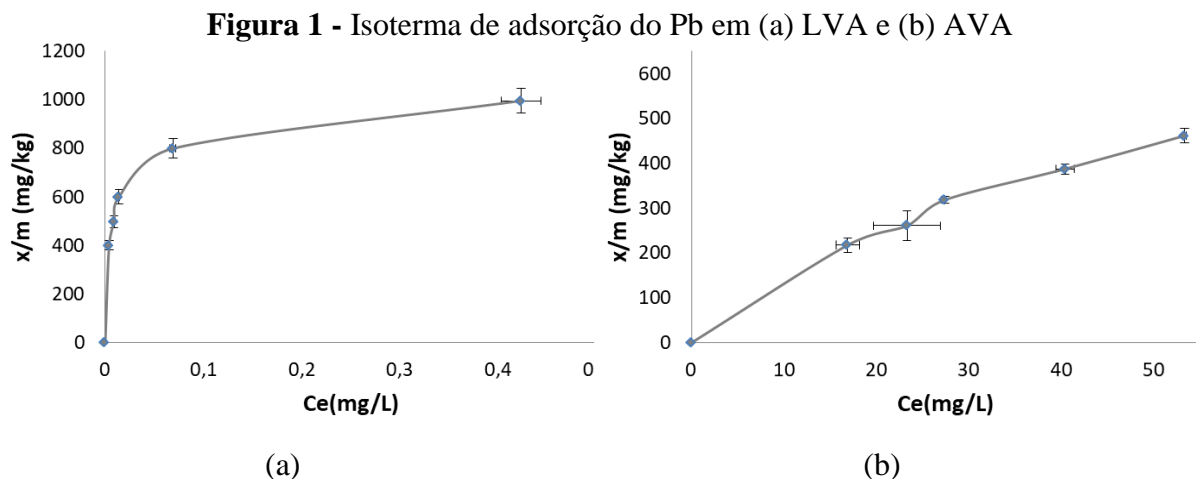
Com a finalidade de se aumentar o contato da solução como solo, as amostras foram submetidas à agitação orbital em uma mesa agitadora do sistema matriz/solução por 24 horas à 200rpm, à temperatura ambiente e no pH natural da matriz. Após o equilíbrio, filtrou-se o sobrenadante por duas vezes: sendo a primeira filtração realizada por gravidade em papel de filtro tarja preta e a segunda em um filtro de 0,45 mm. Em seguida, as alíquotas foram transferidas para frascos e armazenadas. Posteriormente, foi realizada a determinação da quantidade remanescente na solução de equilíbrio pela técnica da espectrometria de absorção atômica.

As quantidades de chumbo, adsorvidas pelos solos, foram calculadas pela diferença entre a quantidade adicionada e a quantidade remanescente na solução de equilíbrio. Com os dados experimentais, foram construídas isotermas de adsorção do chumbo (ordenadas: metal adsorvido; abcissas: concentração de equilíbrio) no AVA e LVA e em suas diferentes frações granulométricas. O ajuste foi feito segundo a equação de Freundlich. Foram calculados os valores de K_d (constante de distribuição em dada concentração), ou também chamado de coeficiente de partição (D'Agostinho, 2006).

4. Resultados e discussão

As isotermas podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (Ruthven, 1984).

As isotermas de adsorção do chumbo em LVA e AVA são apresentadas nas Figuras 1(a) e 1(b), respectivamente. Segundo Ruthven (1984) e D'Agostinho e Flues (2006), as isotermas de adsorção (Figura 1(a) e 1(b)) são extremamente favoráveis à adsorção de chumbo pelas partículas do LVA e favoráveis à adsorção de chumbo pelas partículas do AVA.



Fonte: Pesquisa aplicada, 2019.

Com relação à forma da curva, quando se avalia a adsorção de chumbo pela isoterma da Figura 1(a), percebe-se uma alta afinidade do LVA (superfície do adsorvente) pelos íons chumbo (soluto adsorvido), indicando uma tendência à isoterma de sorção do tipo H, de acordo com sua inclinação inicial. A isoterma do tipo H trata de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. Essa isoterma demonstra que a quantidade de chumbo adicionada, principalmente nas baixas concentrações, é quase toda adsorvida, permanecendo na solução de equilíbrio em baixas concentrações do elemento. A isoterma do tipo H é frequentemente o resultado de uma segunda camada de íons, retida pela superfície em alta concentração na solução (Jordão *et al.*, 2000), o que indica que o processo de adsorção de chumbo no LVA ocorreu, provavelmente, em dois estágios, com a saturação de diferentes sítios de adsorção.

A isoterma da Figura 1(b) indica uma tendência às isotermas de sorção do tipo L e C, de acordo com sua inclinação inicial. A forma L 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. Já as isotermas do tipo C correspondem a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As isotermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

As isotermas do tipo L são muito frequentes em estudos de adsorção, o que indica que, com o aumento da dose adicionada, os sítios mais ativos para a adsorção de chumbo são ocupados. As isotermas do tipo C, diferentemente das isotermas do tipo L, mantiveram a inclinação inicial, o que indica que o número de sítios disponíveis para a adsorção de chumbo

permaneceu constante ou aumentou, conforme a adição de maiores concentrações do soluto. Nas isotermas do tipo C, há afinidade constante do adsorvato pelo adsorvente, e os íons distribuem-se na interface sólido-solução sem nenhuma ligação específica.

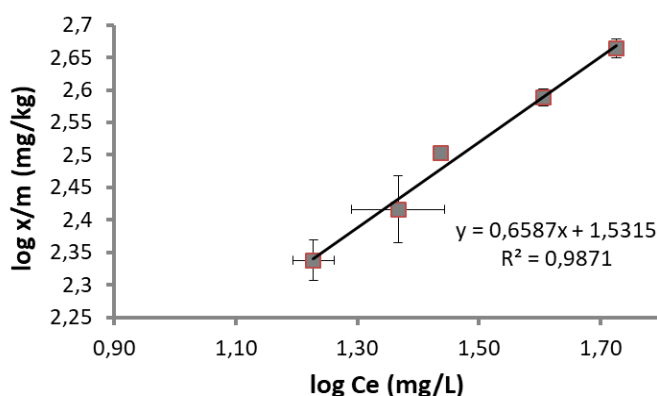
Linhares *et al* (2009) também observaram isotermas de sorção do tipo H para chumbo em Latossolo. Os estudos tentam estabelecer conceitos claros para explicar o comportamento de interação de metais com o solo, porém, por serem diversos os fatores de influência, é necessário que existam mais estudos para observar a formação de padrões quanto às características de cada adsorção. Até mesmo entre metais, existe uma diferenciação quanto à adsorção, notando que o chumbo possui mais poder de adsorção se comparado com outros metais. No entanto, a maioria dos estudos realiza os experimentos em meio aquoso e nem sempre utilizam um solo natural, mas sim argilominerais específicos ou ácido húmico puro. É, portanto, muito difícil comparar os resultados deste trabalho, onde se estudou um solo natural, com trabalhos da literatura.

Estudos de adsorção de chumbo 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 de chumbo e a matéria orgânica existente no solo. Os resultados de uma série de estudos de adsorção de chumbo em uma variedade de solo e superfícies minerais foram resumidos e estes mostram que o chumbo tem afinidade de adsorção muito forte em comparação com inúmeros metais de transição de primeira fila (cobalto, níquel, cobre e zinco) (EPA, 1999).

Devido aos valores muito baixos da concentração de chumbo na solução em equilíbrio com o solo (caracterizando adsorção total do chumbo) não foi possível determinar de maneira exata qual a quantidade máxima adsorvida pelo LVA. Os valores encontrados estavam abaixo do limite de detecção do espectrômetro de absorção atômica, sendo $<0,005\text{mg/L}$.

Para este estudo foram obtidas as isotermas de adsorção na sua forma linearizada, segundo a equação de Freundlich. Esse modelo foi utilizado 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 acordo com o modelo de Freundlich, de adsorção do Pb em AVA. A Tabela 2 apresenta os dados, segundo modelo de Freundlich, para a sorção do Pb pelo AVA e LVA, calcinados (isentos de matéria orgânica) e nas frações areia e silte + argila.

Figura 2 - Forma linearizada da isoterma de adsorção do Pb em AVA



Fonte: Pesquisa aplicada, 2019.

Tabela 2 – Dados de sorção do chumbo apresentados pelo AVA e LVA, segundo modelo de Freundlich

MATRIZ	AVA				LVA			
	Log K_f	K_f (mg.kg ⁻¹)	n	R	Log K_f	K_f (mg.kg ⁻¹)	n	R
TFSA	1,53	34,00	1,52	0,99	3,10	1249,97	5,26	0,96
TFSA calcinado	1,79	61,86	1,82	0,92	3,09	1230,27	6,25	0,58
Fração areia (2 a 0,053 mm)	1,42	26,05	1,18	0,89	3,09	1219,27	4,76	0,94
Fração silte + argila (< 0,053 mm)	2,00	99,59	1,89	0,99	3,95	8968,09	2,04	0,11

Fonte: Pesquisa aplicada, 2019.

Com base nos coeficientes de correlação, obtidos pela equação Freundlich para o AVA ($0,99 < R < 0,89$) e de LVA ($0,96 < R < 0,11$) (Tabela 2), verificou-se que a equação descreve adequadamente os resultados experimentais de adsorção de chumbo para o AVA e LVA. Já para a isoterma nas frações $< 0,053$ mm do LVA, devido à alta adsorção do chumbo por essas partículas, esse modelo matemático não seria o mais adequado para descrever a adsorção do chumbo por essa fração. Resultados similares foram obtidos por Linhares *et al* (2009), que verificaram que a adsorção de cádmio e chumbo, em solos altamente intemperizados do Estado de Minas Gerais, foi bem descrita pelas equações de Langmuir e de Freundlich. No entanto, Ramachandran & D'Souza (1999), ao estudar a adsorção de cádmio em solos da Índia com os modelos de Langmuir, Freundlich e linear na adsorção, revelaram que o modelo de Freundlich descreveu melhor os resultados experimentais nos solos estudados.

O coeficiente de adsorção de Freundlich (K_f) pode sugerir a adsorção do metal no solo, ou seja, indica a capacidade de um solo em adsorver um soluto e n indica qualitativamente a reatividade dos sítios de ligação do solo (SODRÉ, 1999 e SODRÉ, 2001). O parâmetro K_f para o AVA e LVA variou de 26,05 a 99,59 mg kg^{-1} e de 1219,27 a 8968,09 mg kg^{-1} , respectivamente. Os valores K_f indicam que os íons chumbo foram retidos nos solos e nas diferentes frações, em proporções diferenciadas e com diferentes energias de ligação. O parâmetro n de Freundlich, indicativo de distribuição de sítios energéticos (Mustafa *et al.*, 2004) variaram de 1,18 a 1,89 mg.kg^{-1} para AVA e de 2,04 a 6,25 mg.kg^{-1} para LVA.

Os dados obtidos pelo modelo de Freundlich mostram que os valores dos parâmetros K_f e n são sempre maiores para o LVA. Então, dos dois solos investigados, aquele que adsorveu mais fortemente os metais foi o LVA. Esse solo apresenta um pH neutro e uma maior CTC. Entretanto, o AVA com característica de um solo mais ácido e com menor teor de matéria orgânica, apresentou menores valores de K_f e n . Assim, o LVA seria o mais adequado para a disposição de metais, como o chumbo, ao contrário do AVA, sendo um solo com características mais ácida permite que os elementos sejam disponibilizados mais facilmente, apesar desse solo apresentar um teor de argila superior ao LVA. Assim, como o K_f para o chumbo no AVA se mostra baixa, isto sugere que o chumbo ao ser adsorvido na superfície da matriz, facilmente será lixiviado para as camadas inferiores, ou seja, haverá um aumento de sua mobilidade, comparado ao LVA. O que se mostra não 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 também é visto em outros estudos (Nascimento *et al.*, 2014).

A tendência de que ocorra maior adsorção de chumbo no solo com maiores teores de argila também não foi constatada no presente trabalho, no entanto, 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. Os altos valores obtidos para K_f na fração $< 0,053$ mm tanto para AVA como LVA prova maior adsorção pelas frações mais finas, mesmo em diferentes concentrações.

Os valores de K_f para os TFSA correlacionam aos seus respectivos valores de CTC, sendo que o LVA apresenta uma CTC em torno de 10 vezes maior que o AVA, e apresenta um valor de K_f muito superior, cerca de 37 vezes maior. As interações de chumbo, segundo Linhares *et al.* (2009), com os coloides dos solos são predominantemente mais específicas e menos dependentes das cargas superficiais. A adsorção específica envolve a troca de metais com ligantes presentes na superfície dos coloides, 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.

O AVA, apesar de apresentar um teor de argila maior, e como consequência uma maior área superficial que o LVA, ele apresenta uma baixa CTC e, sendo assim, uma baixa adsorção em relação ao LVA. Esta baixa CTC se deve ao pH do AVA ser muito ácido, apresentando poucos sítios livres e impedindo a adsorção do metal. Evidencia-se que a baixa CTC do AVA influencia na adsorção específica.

O chumbo é muito adsorvido em superfícies constituintes do solo, tais como argila, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos, e dados de adsorção mostram que o chumbo tem afinidade de adsorção muito forte para solos em comparação com outros metais. Estudos de adsorção de chumbo 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 chumbo do que o pH do solo (EPA, 1999).

Segundo a EPA (1999), o aumento das concentrações da solução de equilíbrio correlaciona-se com a diminuição da adsorção de chumbo (diminuição de K_d), uma vez que quanto maior a concentração da solução de equilíbrio, maior o potencial para formação de precipitado, de modo que os valores de adsorção sejam menores dependendo do pH do solo. A Tabela 3 traz o coeficiente de partição em dada concentração para o AVA e LVA.

Tabela 3 - Coeficiente de partição ou de distribuição (K_d) em $L.kg^{-1}$

Tipo de solo	Concentração ($mg L^{-1}$)	Coeficiente de partição (K_d) $L.kg^{-1}$			
		TFSA	TFSA calcinado	Fração areia	Fração silte + argila
AVA	40	12,89 ± 1,99	19,30 ± 0,93	18,04 ± 1,52	36,38 ± 0,93
	50	11,19 ± 4,25	14,13 ± 0,90	13,92 ± 1,21	30,48 ± 0,90
	60	11,62 ± 0,29	17,91 ± 1,37	18,81 ± 3,81	29,31 ± 1,37
	80	9,59 ± 0,52	12,67 ± 0,81	17,32 ± 1,00	24,00 ± 0,81
	100	8,68 ± 0,32	10,71 ± 0,56	14,67 ± 2,87	18,38 ± 0,56
LVA	40	99990,0 ± 4999,0	55793,8 ± 2789,7	49009,8 ± 2450,5	99393,6 ± 4969,7
	50	55324,3 ± 2766,2	165662,7 ± 8283,1	61994,1 ± 3099,7	124244,5 ± 6212,2
	60	42847,1 ± 2142,3	85533,2 ± 4276,7	23658,8 ± 1182,9	149095,4 ± 7454,8
	80	11584,2 ± 579,2	79355,2 ± 3967,8	5652,5 ± 282,6	265066,3 ± 13253,3
	100	2354,1 ± 117,7	3620,6 ± 181,0	2658,5 ± 132,9	165334,0 ± 8266,7

Fonte: Pesquisa aplicada, 2019.

Os valores de K_d encontrados nesse estudo estão bem abaixo para o AVA e bem acima para LVA em comparação aos valores regulamentados segundo a EPA (1999). Encontra-se para o AVA um valor mínimo de $8,68 \pm 0,32 \text{ L.kg}^{-1}$ e máximos de $36,38 \pm 0,93 \text{ L.kg}^{-1}$ para K_d em uma concentração de chumbo em equilíbrio acima de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, em uma faixa de $16,9 \pm 0,30$ a $53,3 \pm 0,21 \text{ mg.L}^{-1}$. Já para o LVA, um valor mínimo de $2354,1 \text{ L.kg}^{-1}$ e máximos de $11584,2 \text{ L.kg}^{-1}$ para K_d em uma concentração de chumbo em equilíbrio acima de $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, em uma faixa de $0,069$ a $0,423 \text{ mg.L}^{-1}$. O parâmetro K_d é uma importante ferramenta na estimativa do potencial de sorção do contaminante dissolvido em contato com o solo. Quanto maior o k_d , maior a tendência de o contaminante ficar adsorvido ao solo. Os maiores valores de K_d encontrados para fração silte + argila caracterizam essa fração como a principal responsável pela adsorção dos íons Pb^{+2} pelo AVA e 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 entre a adsorção de chumbo em AVA e LVA *in natura* (TFSA) e calcinado, não se pode afirmar que a matéria orgânica influenciou no processo de retenção.

5. Considerações finais

O modelo de Freundlich adequou-se bem aos resultados experimentais de adsorção de chumbo pelos solos. A adsorção do chumbo caracteriza-se como predominantemente específica. Nesse estudo, não foi observado diferença significativa na adsorção do TFSA em relação ao calcinado. Foi verificado, ainda, que a fração silte + argila é a principal contribuinte na adsorção do Pb^{+2} pelo AVA e LVA. Quanto à classificação das isotermas, de acordo com sua inclinação inicial, o AVA apresentou isotermas do tipo L (diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta) e tendo um aspecto do tipo C (partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear), e o LVA do tipo H (alta afinidade entre o metal e o Latossolo). A partir dos valores de partição (K_d) percebe-se que o chumbo apresenta uma alta afinidade pelo LVA e baixa afinidade pelo AVA. Diversos fatores podem influenciar no processo de adsorção, como pH, o tipo de solo, clima, granulometria do solo, assim, nota-se a necessidade de mais pesquisas que demonstrem como o pH influencia na adsorção destes solos em específico, sendo o fator limitante desse estudo.

6. Referências

- Alleoni, L.R.F.; Iglesias, C.S.M.; Mello, S. de C.; Camargo, O.A. de; Casagrande, J.C.; Lavorenti, N.A. (2005). Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. *Acta Scientiarum Agronomy*, 27(1):729-737.
- Amaral Sobrinho, N.M.B.; Costa, L.M.; Oliveira, C.; Velloso, A.C.X. (1992). Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 16:271-276.
- Appel, C.; Ma, L.Q.; Rhue, R.D.; Reve, W. (2008). Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils. *Environmental Pollution*, 155(1):132-140.
- Arantes, S.C.M.; Lima, J.M.; Nóbrega, J.C.A.; Guilherme, L.R.G.; Julião, L. G.F., Jesus, E.A. (2006). Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do rio das Mortes - MG. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 16:101-110.
- Awabdi, P. R. (2016). *Estudo da adsorção de chumbo (pb) em latossolo na ausência e presença de matéria orgânica*. (Trabalho de Conclusão de curso). João Monlevade: Universidade do Estado de Minas Gerais.
- Bosso, S.T. & Enzweiler, J. (2008). Ensaio para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. *Química Nova*, 31(2):394-400.
- Calvet, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental health perspectives*, 83:145-177.
- EMBRAPA. (1997). *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed., Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos.
- EMBRAPA (2006). *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2. ed.
- D'Agostinho, A.; Flues, M. (2006). Determinação do coeficiente de distribuição (k_d) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. *Química Nova*, 29(4):657-661.
- Droguett, S. E. (1983). *Elementos de Catalisis Heterogênea*. Washington: Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, p. 4-12.
- Environmental Protection Agency (EPA). (1999). *Understanding variation in partition coefficient, K_d , values*, v. 2.
- Falone, S. Z.; Vieira, E. M. (2004). Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argilossolo vermelho amarelo. *Química Nova*, 27(6):849-854.
- Jordão, C. P., Alves, N. M., Pereira, J. L., Bellato, C. R. (2000). Adsorção de íons Cu^{2+} em latossolo vermelho-amarelo húmico, *Química Nova*, 23(1):5-11.
- Linhares, L. A.; Filho, F. B. E.; Oliveira, C. V.; Bellis, V. M. (2009). Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 44(3):291-299.

Martinez, C.E.; Motto, H.L. (2000). Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*, 107(1): 153-158.

Meurer, E.J.; Rheinheimer, R. D. e Bissani, C.A. (2006). Fenômenos de Sorção em Solos, In: Meurer, E.J. (Ed.) *Fundamentos de Química do Solo*. Porto Alegre: Evangraf, p. 117-160

Moreira, Cindy Silva; Alleoni, Luís Reynaldo Ferracciú. (2010). Adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em solos tropicais em sistemas competitivo e não-competitivo. *Scientia Agricola*, 67(3):301-307.

Mustafa, G.; Singh, B.; Kookana, R.S. (2004). Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations. *Chemosphere*, 57(1):1325-1333.

Nascimento, R. F.; Lima, A.C.A.; Vidal, C.B.; Melo, D.Q.; Raulino, G.S.C.(2014). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária. 256 p.

Oliveira, L.F.C.; Lemke-de-Castro, M.L.; Rodrigues, C.; Borges, J.D. (2010). Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 14(7):776–782.

Pierangeli, M.A.P.; Guilherme, L.R.G.; Oliveira, L.R.; Curi, N.; Silva, M.L.N. (2001). Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 36(8):1077-1084.

Ramachandran, V.; D'Souza, T.J. (1999). Adsorption of cadmium by Indian soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 111(1):225-234.

Ruthven, D.M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley. 433p.

Sodré, F.F.; Costa, A. C. S.; Lenzi, E. (1999). Adsorção de cobre em solos tropicais com diferentes mineralogias. *Acta Scientiarum*, 21:483- 489.

Sodré, F.F.; Lenzi, E.; Costa, A.C.S. (2001). Applicability of adsorption models to the study of copper behaviour in clayey soils. *Química Nova*, 24(3):324-330.

Vieira, E.M.; Prado, A.G.S.; Landgraf, M.D.; Rezende, M.O.O. (1999). Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) em solo a ausência e presença de matéria orgânica. *Química Nova*, 22(3):305-308.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Jussara Aparecida de Oliveira Cotta – 50%

Marina de Castro Rodrigues – 50%