



Capacidade máxima de adsorção de Pb em dois solos de textura contrastante⁽¹⁾.

Rubens Dalcomuni Stipp⁽²⁾; Daniel Ramos Pontoni⁽³⁾; Jana Daisy Honorato Borgo⁽³⁾; Giovana Clarice Poggere⁽⁴⁾; Vander de Freitas Melo⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da CAPES, extraído do trabalho de tese do segundo autor.

⁽²⁾ Estudante de graduação do curso de Engenharia Florestal da UFPR. Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050. rubens_stipp@hotmail.com; ⁽³⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFPR. Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050. drpontoni@gmail.com; janadaisyborgo@gmail.com; ⁽⁴⁾ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFPR. Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050. ⁽⁵⁾ Prof. Adjunto do Dep. de Solos e Eng. Agrícola da UFPR. Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050. melovander@yahoo.com.br.

RESUMO: Alguns solos apresentam características favoráveis sob o ponto de vista ambiental de retenção de Pb. Este trabalho visou determinar a capacidade máxima de adsorção de chumbo (CMAPb) e correlaciona-la com atributos químicos, físicos e mineralógicos de dois solos com textura contrastante. Foram selecionados os horizontes A, AB e Bw1 de um Latossolo Vermelho (LV) de textura média (desenvolvido de arenito, Fm. Caiuá) e os horizontes A, Bt1 e Bt2 de um Nitossolo Vermelho (NV), de textura muito argilosa (desenvolvido de basalto, Fm. Serra Geral). Houve variação da CMAPb entre solos e em profundidade. A textura e o teor de óxidos de Fe foram os atributos do solo que tiveram maior correlação com a CMAPb.

Termos de indexação: retenção de chumbo, poluentes, CMAPb.

INTRODUÇÃO

O chumbo (Pb) é um dos principais contaminantes dos solos em função dos riscos contaminação de recursos hídricos e à saúde humana. Entretanto, alguns solos apresentam características favoráveis sob o ponto de vista ambiental de retenção de Pb.

A forte adsorção do Pb pelo solo faz deste um importante reservatório atuando como dreno. Entretanto, o solo contaminado pode também se comportar como fonte, uma vez que a estabilidade do Pb é regida pela mudança no pH, variação na força iônica do sistema, mudanças no potencial redox e pela formação de complexos. A sua mobilidade e biodisponibilidade no solo é ainda controlada por reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução (Alloway, 2013; Kabata Pendias & Pendias, 2001).

O Pb é considerado um íon determinante de potencial (IDP) (Alleoni et al., 2009) e, desta forma, apresenta elevada reatividade com os oxihidróxidos e argilominerais do solo, independentemente das

cargas negativas, formando ligações de esfera interna através da troca de ligantes com os H dos grupamentos ferrol (Fe-OH) e aluminol (Al-OH), tanto na forma monodentada como bidentada (Bargar et al., 1997; Elzinga et al., 2001). Dentre as formas de Pb adsorvidas, a adsorção de seus produtos de hidrólise, como o $Pb(OH)^+$, formam complexos mais fortemente adsorvidos que na forma de íon livre Pb^{2+} (Alleoni et al., 2009). Entretanto os sítios de adsorção tendem a saturarem com doses elevadas do contaminante.

O conhecimento da CMAPb de diferentes solos, bem como o entendimento dos mecanismos e atributos de cada solo envolvidos na retenção deste poluente são de extrema importância ao fornecerem informações sobre a vulnerabilidade ou mesmo a resiliência de determinado solo frente ao seu uso e ocupação e conseqüente contaminação.

Desta forma, este trabalho visou determinar a capacidade máxima de adsorção de chumbo e correlaciona-la com atributos químicos, físicos e mineralógicos de dois solos com textura contrastante.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionados os horizontes A, AB e Bw1 de um Latossolo Vermelho (LV) de textura média (desenvolvido de arenito, Fm. Caiuá) e os horizontes A, Bt1 e Bt2 de um Nitossolo Vermelho (NV), de textura muito argilosa (desenvolvido de basalto, Fm. Serra Geral), ambos do Terceiro Planalto Paranaense. As amostras deformadas foram secas ao ar e passada em peneira de 2 mm para obter a TFSA. A caracterização dos solos está apresentada na **tabela 1** (apresentada ao final do trabalho).

Foram pesadas aproximadamente 0,3 g de TFSA de cada horizonte, em triplicata, em tubos de polietileno de 100 mL. As amostras foram suspensas em 30 mL de solução de $Pb(NO_3)_2$ 0,45 mmol dm^{-3} em $Ca(NO_3)_2$ 5 mmol dm^{-3} pH 5,0. As amostras



ficaram em contato com a solução por 72 horas (h), alternando-se 12 h de repouso e 12 h sob agitação conforme Pierangeli et al. (2001) e Poggere (2014). Após este período, as soluções foram centrifugadas, o sobrenadante coletado para leitura de Pb e o resíduo pesado para determinação da massa de solução retida. Posteriormente, foi adicionado ao resíduo 30 mL da solução de $Pb(NO_3)_2$ 0,45 mmol dm^{-3} em $Ca(NO_3)_2$ 5 mmol dm^{-3} pH 5,0, repetindo o processo de agitação e repouso, centrifugação e coleta do sobrenadante para leitura de Pb. Este procedimento foi repetido até que o incremento na adsorção fosse inferior a 2%. A quantidade adsorvida foi calculada pela diferença entre o Pb e adicionado e o remanescente na solução de equilíbrio após cada série de reação, sendo a adsorção máxima (CMAPb) o resultado da somadas quantidades adsorvidas em cada série (Poggere, 2014).

A CMAPb e os atributos químicos e físicos dos solos foram submetidos à análise de correlação de Pearson pelo programa estatístico R e à análise multivariada, através da determinação dos componentes principais (PCA). Esta análise teve como objetivo explorar agrupamentos, fatores principais responsáveis pela variabilidade dos dados em cada solo. As análises multivariadas foram realizadas utilizando o programa CANOCO versão 4.5.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os menores valores de CMAP foram encontrados no LV (**Tabela 2**), fato já esperado em função deste solo ser desenvolvido sobre rocha sedimentar psamítica, enquanto o NV é derivado de basaltos, com predomínio de minerais ferromagnesianos. A adsorção de metais, como o Pb^{2+} , está associada não apenas as frações mais reativas do solo, como MO e fração argila (Kabata Pendias & Pendias, 2001), mas também com a qualidade dos minerais da fração argila (Poggere, 2014). Os maiores valores foram observados no horizonte superficial, decrescendo em profundidade.

Os resultados obtidos estão condizentes com os valores de CMAPb na TFSA obtidos por outros autores trabalhando em regiões tropicais e subtropicais. Pierangeli et al. (2001) trabalhando com horizonte superficial de 19 Latossolos de diferentes regiões do Brasil observaram valores que variaram de 2.115 e 19.465 $mg\ kg^{-1}$ e Linhares et al. (2009) trabalhando com quatro Latossolos e um Argissolo encontraram valores entre 988 a 1.660 $mg\ kg^{-1}$. Já Poggere (2014) trabalhando com criossolos na Antártica observaram valores muito superiores, variando de 163.653 a 411.327 $mg\ kg^{-1}$, em função da influência ornitogênica e principalmente da

expressiva presença de minerais amorfos.

Tabela 2. Resultados da avaliação da capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) em três profundidades para os dois perfis de solo com geologia distinta do terceiro planalto paranaense.

Horizonte	CMAPb	
	$mg\ kg^{-1}$	$mmol\ kg^{-1}$
Perfil 1 - LV derivado de Arenito		
Ap1	1.580,06	7,6
AB	1.128,74	5,4
Bw1	1.115,87	5,4
Perfil 2 - NV derivado de Basalto		
A	9.429,47	45,4
Bt1	3.329,41	16,0
Bt2	1.743,72	8,4

A análise de componentes principais (ACP) da CMAPb com as características químicas e físicas dos horizontes dos solos demonstrou que os dois primeiros componentes principais explicaram 73 % da variabilidade dos dados (CP1 = 44% e CP2 = 29%) (**Figura 1**). O segundo eixo da componente principal mostrou a clara divisão das amostras 1 a 3 (LV) no quadrante negativo e as amostras 4 a 6 no quadrante positivo (NV). As mostras do NV apresentaram maiores teores de argila (vetor ascendente) e os horizontes do LV maiores teores de areia (vetor descendente). Houve alta correlação positiva entre a CMAPb e os teores de argila e óxidos de ferro cristalinos (FeC). Os maiores valores de CMAPb dos dois primeiros horizontes do NV foram determinados também pela natureza oxidica da fração argila. Os óxidos de Fe promovem a estabilização do Pb^{2+} por meio de ligações covalentes por troca de ligantes nos grupamentos ferrol (Fe-OH), tanto na forma monodentada como na forma bidentada (Bargar et al., 1997). Devido à alta estabilidade destas ligações, solos com elevados teores de óxidos na fração argila apresentam uma condição favorável sob o ponto de vista ambiental de retenção de Pb.

A elevada correlação com o Fe DCB é devida ao predomínio de óxidos cristalinos. Os maiores valores de CMAPb dos dois primeiros horizontes do NV foram influenciados também pela natureza oxidica da fração argila. Ao contrário do NV, a atividade da argila nas amostras do LV pode ter sido um dos atributos que mais contribuíram para a retenção do Pb. A correlação negativa da CMAPb com os teores de areia indica a menor capacidade deste solo em reter o Pb em função da menor quantidade de carga, uma vez que é diretamente proporcional a área superficial específica. A variação da adsorção de Pb

em função das características de cada solo e a elevada correlação com o FeDCB, teor de argila silicatada e óxidos de Fe e Al, pH, são resultados conhecidos na literatura (Araujo & Sobrinho, 2000; Santos, 2005; McBride, 1989). No presente estudo os fatores que se mostraram mais importantes na CMAPb foram teor de argila, FeC e FeDCB.

Não foi observada correlação significativa na ACP entre a CMAPb e a CTC a pH 7 (Valor T). Este resultado pode ser atribuído ao fato de que a CTC do solo representa as cargas superficiais negativas importantes para formar ligações eletrostáticas. Entretanto, o Pb enquanto íons determinante de potencial (IDP) forma preferencialmente ligações de esfera interna.

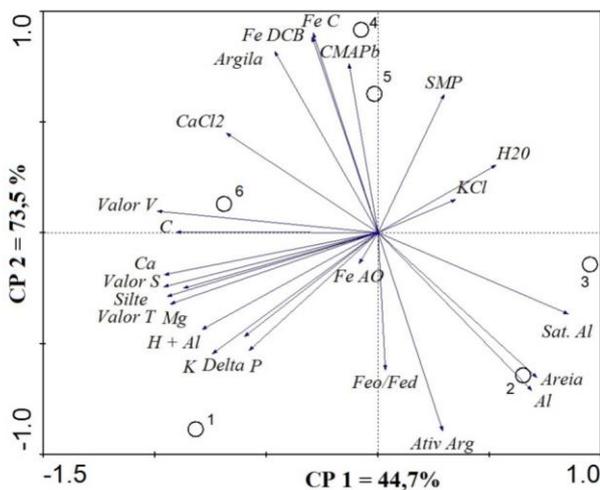


Figura 1. Análise de componentes principais (ACP) usando como variáveis de resposta (dependentes) os dados físico-químicos e CMAPb dos solos. CP: componente principal; 1 a 3: amostras dos horizontes Ap1, AB e BW1 do Latossolo Vermelho; 4 a 6: amostras dos horizontes A, Bt1 e Bt2 do Nitossolo Vermelho; tratamentos; Al: alumínio; Ativ Arg: atividade da argila; C: carbono; Ca: cálcio; CaCl₂: atividade de hidrogênio em CaCl₂; Fe OA: ferro amorfo; Fe DCB: Ferro total extraído por DCB; Fe C:ferro cristalino; Feo/Fed: relação entre ferro amorfo e ferro total; K: potássio; Mg: magnésio; P: fósforo; Sat. Al: saturação por alumínio; SMP: atividade de hidrogênio por SMP; H₂O: atividade de hidrogênio em H₂O; Valor V: saturação por bases; Valor T: CTC a pH 7,0.

CONCLUSÕES

A textura e o teor de óxidos de Fe mostraram-se importantes atributos do solo na capacidade máxima de adsorção de chumbo.

REFERÊNCIAS

- ALLEONI, L.R.F.; MELLO, J.W.V. & ROCHA, W.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo. Parte II - Aplicações. Viçosa, MG, SBCS, 2009. p.70-129.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 3.ed. Springer Science & Business Media Dordrecht, 2013. 614 p.
- ARAÚJO, W. S. de; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. v. 7, n.1, p.167 - 180, 2000.
- BARGAR, J.R., BROWN JR, G.E. & PARKS, G.A. Surface complexation of Pb (II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:2639–2652, 1997.
- ELZINGA, E.J., PEAK, D. & SPARKS, D.L. Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interaction at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:2219-2230, 2001.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press., 2001. 413p.
- LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; OLIVEIRA, C.V. & BELLIS, V.M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 44:291-299, 2009.
- MCBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv Soil Sci*, 10: 1-56, 1989.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R. & LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25: 279-288, 2001.
- POGGERE, G.C. Minerais amorfos de solos das Penínsulas Keller e Barton Ilha Rei George, Antártica Marítima. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 59p.
- SANTOS, G. C. G. dos. Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sobre cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico. Tese de doutorado, Esalq, 2005.

Tabela 1. Resultado médio das análises físico-químicas para os dois perfis de solo com geologia distinta do terceiro planalto paranaense.

Atributos		LV (derivado de arenito)			NV (derivado de basalto)		
		Ap	BA	Bw1	A	Bt1	Bt2
pH	(CaCl ₂)	5,0	4,8	4,8	5,0	5,3	5,4
pH	(KCl)	4,9	4,9	4,8	5,2	5,0	4,1
pH	(H ₂ O)	5,7	6,1	5,9	5,8	6,0	5,1
ΔpH	(KCl-H ₂ O)	-0,8	-1,2	-1,0	-0,6	-1,0	-1,0
pH	(SMP)	6,1	6,0	7,0	6,6	6,7	6,6
Ca	(cmol _c dm ⁻³)	6,0	0,9	0,6	3,0	1,9	4,7
Mg	(cmol _c dm ⁻³)	2,1	0,5	0,1	0,6	1,0	1,5
K	(cmol _c dm ⁻³)	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4
Valor S	(cmol _c dm ⁻³)	8,5	1,6	0,8	3,7	3,0	6,6
Al	(cmol _c dm ⁻³)	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
H + Al	(cmol _c dm ⁻³)	4,6	3,0	2,4	3,2	3,0	3,2
Valor T	(cmol _c dm ⁻³)	13,1	4,6	3,2	6,9	6,0	9,8
Valor V	(%)	64,8	34,4	23,8	53,4	49,7	67,2
Sat. Al	(%)	1,2	11,3	21,1	0,0	0,0	0,0
P	(mg kg ⁻¹)	7,0	2,3	0,3	2,4	1,5	1,0
C	(g kg ⁻¹)	14,3	5,1	4,2	8,7	9,6	20,2
Areia	(g kg ⁻¹)	325,0	825,0	850,0	37,0	75,0	250,0
Silte	(g kg ⁻¹)	363,0	100,0	50,0	225,0	75,0	250,0
Argila	(g kg ⁻¹)	313,0	75,0	100,0	738,0	850,0	500,0
Umidade (cc)	(g g ⁻¹)	15,6	14,8	17,4	35,2	40,4	42,2
Densidade		1,3	1,5	1,3	1,1	1,1	1,0
Ativ Argila	(cmol _c dm ⁻³)	41,7	60,9	31,5	9,3	7,0	19,5
Fe ₂ O ₃ OA	(g kg ⁻¹)	3,5	3,2	1,5	3,5	4,2	3,1
Fe ₂ O ₃ DCB	(g kg ⁻¹)	48,2	46,2	46,8	90,4	72,2	71,9
Feo/Fed	(g kg ⁻¹)	0,07	0,07	0,03	0,04	0,06	0,04
Fe ₂ O ₃ Cristalino	(g kg ⁻¹)	44,7	43,0	45,3	86,9	68,0	68,7
Fe ₂ O ₃ OA /Cristalino	(g kg ⁻¹)	0,08	0,07	0,03	0,04	0,06	0,05

C = carbono orgânico total; V = saturação por bases; P = P extraído por Mehlich I.