

Modelos de Adsorção de Chumbo em Horizontes Orgânicos ⁽¹⁾.

Izabella Bezerra Coutinho ^(2, 8); **Erica Souto Abreu Lima** ^(3, 8); **Mateus Queiroz da Paixão** ^(4, 8);
Bruna Faria Simões ^(5, 8); **Marcos Gervasio Pereira** ^(6, 8); **Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho** ^(7, 8).

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do CNPq.

⁽²⁾ Graduanda do Curso de Ciências Biológicas; bcizabella@gmail.com; ⁽³⁾ Doutoranda do Curso de Pós-Graduação em Ciência, Tecnologia e Inovação em Agropecuária; ⁽⁴⁾ Bolsista FAPERJ; Discente do Curso de Agronomia; ⁽⁵⁾ Mestranda do Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo; ⁽⁶⁾ Professor Associado IV da UFRRJ; ⁽⁷⁾ Professor Titular do Instituto de Agronomia; ⁽⁸⁾ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro; Seropédica, Rio de Janeiro.

Apoio: CPGA-CS

RESUMO: As isotermas de adsorção são uma importante ferramenta para estudar a retenção de metais em solos, fornecendo informações relevantes sobre a capacidade de retenção e a força pela qual o adsorbato está preso ao solo. O estudo de adsorção de chumbo foi realizado através do Método Batch de laboratório. Com os dados obtidos no experimento, as isotermas foram construídas e comparadas com o programa IsoFit versão 1.2 (IsoFitIn.txt). Foram utilizados os modelos de BET, Freundlich, Freundlich – Partition, Langmuir, Langmuir Freundlich, Linear e Toth. As equações de Freundlich e Linear foram as que melhor se ajustaram para descrever a adsorção de chumbo nos horizontes orgânicos. Os teores de carbono na fração ácido húmico, ácido fúlvico e a relação da soma dessas frações com a humina são as variáveis que apresentaram maior correlação positiva com os parâmetros da adsorção de chumbo dos modelos selecionados.

Termos de indexação: isotermas, metais pesados, AICc.

INTRODUÇÃO

Os metais presentes no solo podem estar na forma de íons livres, complexos organominerais solúveis ou adsorvidos às partículas do solo (Nachtigall et al., 2007).

Assim como outros elementos catiônicos, o Pb é retido primeiramente nas cargas negativas das superfícies dos colóides do solo, formando ligações mais estáveis. Uma vez formadas essas ligações, ele passa a fazer parte da superfície dos colóides, o que diminui sua biodisponibilidade. Sua liberação para a solução do solo é governada por princípios de produtos de solubilidade, sendo afetada por mudanças nas condições do meio, tais como: pH, propriedades de superfície dos constituintes do solo e força iônica da solução (Pierangeli et al., 2001).

As reações de adsorção dos elementos nos colóides do solo podem ser descritas por diferentes modelos. Dentre os mais utilizados estão os

modelos empíricos, que descrevem de forma simplificada dados experimentais sem base teórica (Goldberg, 1995). Estes modelos baseiam-se em uma simples relação matemática, conhecida como isotermas de adsorção, que descreve a relação entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido (adsorbato) à fase sólida (adsorvente) e sua quantidade remanescente na solução (adsorvivo) de equilíbrio (Bradl, 2004; Sposito, 2008).

As isotermas de adsorção são uma importante ferramenta para estudar a retenção de metais em solos, fornecendo informações relevantes sobre a capacidade de retenção e a força pela qual o adsorbato está preso ao solo (Morera et al., 2001).

Dentre os diversos modelos de adsorção descritos na literatura, estão as isotermas de BET, Freundlich, Freundlich – Partition, Langmuir, Langmuir Freundlich, Linear e Toth.

Este trabalho teve como objetivos comparar diferentes modelos de adsorção do elemento chumbo em horizontes orgânicos e correlacionar os parâmetros dos modelos com as principais características dos horizontes.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização da comparação dos modelos de adsorção de chumbo em horizontes orgânicos, foram utilizados quatro horizontes orgânicos, coletados em quatro diferentes regiões do Brasil: Ho1 (em floresta higrófila de várzea, Silva Jardim/RJ), Hdp1 (em floresta higrófila de várzea e campo higrófilo, Macaé/RJ) e Hdo1 (em campo de várzea higrófilo, Monsão/MA) e Hdj (em pousio no momento da coleta, mas ocorre cultivo de arroz em outras épocas do ano, Viamão/RS). As amostras desses solos pertencem à coleção de solos do Laboratório de Gênese e Classificação de Solos da UFRRJ, onde se encontram classificadas e caracterizadas conforme Embrapa (1997) e o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (Embrapa, 2006). As principais características dos horizontes orgânicos são apresentadas na Tabela 1.

O estudo de adsorção foi realizado através do

Método Batch de laboratório. Para a realização do experimento pesou-se 0,5 g de cada amostra de solo em tubo falcon, aos quais foram adicionados 20 ml de solução de CuCl_2 em concentrações crescentes (0 ; 5 ; 10 ; 20 ; 40 e 80 mg.L^{-1}). Com o objetivo de manter a força iônica, as soluções foram preparadas com KCl 0,02 mol.L^{-1} . Foram feitas três repetições para cada amostra, em cada tratamento.

Os tubos contendo solo e solução foram agitados em mesa agitadora durante 20h. Após esse período as amostras foram centrifugadas durante 15 minutos e o sobrenadante foi filtrado. A partir do sobrenadante foi obtida a concentração de cobre por espectrofotometria de absorção atômica.

De posse dos dados, foi possível construir os arquivos de entrada do programa IsoFit versão 1.2 (IsoFitIn.txt) e comparar as isotermas de BET, Freundlich, Freundlich – Partition, Langmuir, Generalizada Langmuir – Freundlich, Linear e Toth.

Em relação às medidas de qualidade de ajuste das isotermas, o ISOFIT fornece duas medidas “padrão”, ou seja, o coeficiente de correlação (R) e o de determinação (R^2) das observações medidas e ajustadas. O programa também relata várias medidas de qualidade de ajuste derivadas de considerações de informação teórica, onde o Critério de Informação Akaike Corrigido (AICc) é típico de tais medidas.

No tratamento estatístico dos dados foi estabelecida uma matriz de correlação com o conjunto de atributos do solo e os parâmetros selecionados das isotermas, com o objetivo de avaliar as relações causa-efeito entre as variáveis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para comparar os diferentes modelos de adsorção, através do programa IsoFit, utilizou-se do Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc), visto que os valores dos coeficientes de correlação (R) e distribuição (R^2) não foram suficientes para a escolha do método. Ambos os coeficientes apresentaram valores altos (acima de 9,0) em todos os modelos, dificultando a seleção do melhor modelo (Tabela 2).

O Critério de Informação de Akaike (AIC) baseia-se na distância entre um modelo de aproximação e o modelo real (hipotético), denominada de distância de Kulbach-Leibler. Desta forma, o modelo com menor valor de AIC pode ser considerado o modelo mais adequado às condições experimentais (Burnham & Anderson, 2002). Quando o número de observações for menor do que dez vezes o número de parâmetros, utiliza-se o Critério de Informação de Akaike Corrigido (AICc)

(Santos, 2010). De acordo com a Tabela 2, observa-se que o modelo de Freundlich e a sua forma Linear foram os que apresentaram os menores valores AICc quando comparados aos demais modelos, sendo assim os que melhor se ajustaram a adsorção de chumbo nos horizontes orgânicos.

Os parâmetros de adsorção dos dois modelos selecionados são apresentados na Tabela 3. A utilização dos coeficientes de adsorção Kf e Kd permite identificar a capacidade de um solo em reter determinado soluto, possibilitando a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida (Alcantara & Camargo, 2001). Assim sendo, quanto maior a capacidade adsorptiva, maior será o Kf e Kd. A ordem crescente de adsorção de chumbo nos horizontes orgânicos para os parâmetros Kf e Kd foi RJ 02 < MA 05 < RJ 04 < RS 05 e para o parâmetro 1/n foi MA 05 < RJ 04 < RJ02 < RS05. Verifica-se que ao contrário do esperado o horizonte que adsorveu maior quantidade do elemento (RS 05), em todos os parâmetros, não foi o que possuía maior teor de matéria orgânica e carbono orgânico total (Tabela 1 e Tabela 3). Embora, diversos estudos relatem a interação da matéria orgânica com os íons de metais presentes no meio, é de total relevância o fracionamento químico da matéria orgânica, visto que apenas os teores de matéria orgânica e carbono orgânico total nem sempre são suficientes para explicar o fenômeno da adsorção.

Com o objetivo de avaliar os principais atributos dos solos que mais afetaram os parâmetros de adsorção de Freundlich e Linear realizou-se uma análise de correlação simples (Tabela 4). Observa-se que as os teores de carbono na fração ácido húmico, ácido fúlvico e a relação da soma dessas frações com a humina, foram as variáveis que apresentaram maior correlação positiva com os parâmetros da adsorção, ou seja, quanto maior a proporção dessas frações nos horizontes maior será a adsorção do elemento em estudo. Ratificando assim o resultado encontrado, visto que o horizonte RS 05 apesar de possuir menor percentual de matéria orgânica e menor teor de carbono orgânico total, possui maior concentração de carbono nessas frações. Segundo Olson & Skogerboe (1975), o chumbo divalente apresenta forte afinidade com substâncias húmicas, formando compostos orgânicos estáveis. As substâncias húmicas, possuem grupos funcionais em sua estrutura molecular que lhes conferem excepcional reatividade para complexar metais. A habilidade de ácidos húmicos e fúlvicos deve-se ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carboxilas de vários tipos (Stevenson, 1972).

CONCLUSÕES

As equações de Freundlich e Linear foram as que melhor se ajustaram para descrever a adsorção de chumbo nos horizontes orgânicos.

Os teores de carbono na fração ácido húmico, ácido fúlvico e a relação da soma dessas frações com a humina são as variáveis que apresentaram maior correlação positiva com os parâmetros da adsorção de chumbo dos modelos selecionados.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPERJ e ao CPGA-CS UFRRJ.

REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, M.A.K; CAMARGO, O.A. isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (iii) em Latossolos. *Scientia Agricola*, v.58, n.3, p.567-572, 2001.
- BURNHAM, K.P., ANDERSON, D.R. Model Selection and Multimodel Inference: a Practical Information-theoretic Approach, second ed. Springer-Verlag, New York (NY), 2002.
- BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, p.1–18, 2004.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análises de solos. 2ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997. 214p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 2006.
- GOLDBERG, S. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. In: *Chemical Equilibrium and Reaction Models*. Soil Science Society of America Special Publication, n. 42, p. 75-93, 1995.
- MORERA, M. T.; ECHEVERRÍA, J. C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*, v.113, p.135-144, 2001.
- NACHTIGALL, G. R.; NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do Ph e da adição de cama-de-frango. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.42, n.3, p.427-434, 2007.
- OLSON, K.W & SKOGERBOE R.K. Identification of soil lead compounds from automotive sources. *Environmental Science and Technology* 9:227-230, 1975.
- 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*, v.25, p.279-288, 2001.
- SANTOS, H. C. Cinética de sorção e disponibilidade de fósforo em função do tempo de contato do fósforo com o solo. 56f. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Federal da Paraíba, Areia, PB, 2010.
- SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. Tese (Doutorado em Agronomia – Solos e Nutrição Mineral de Plantas). Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2004.
- SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*. 2nd Ed. Oxford University Press, New York, 2008. 330 p.
- STEVENSON, F.J. Role and Function of Humus in Soil with Emphasis on Adsorption of Herbicides and Chelation of Micronutrients. *Bioscience*. 22:643-650, 1972.

Tabela 1. Características dos horizontes orgânicos

Solo	%MM	%MO	C-CHN	C-FAH	C-FAF	C-HUM	EA	FAH/FAF	EA/HUM
-----g kg ⁻¹ -----									
RJ02 – H01	16,3	83,7	426,1	87,09	11,61	335	98,7	7,50	0,29
RJ04 – Hdp1	72,2	27,8	129,7	38,49	12,64	57,79	51,13	3,05	0,88
MA05 – Hdo1	64,5	35,6	154,1	34,17	12,65	96,53	46,82	2,70	0,49
RS05 - Hdj	51,2	48,8	291,6	134	24,4	111,4	158,4	5,49	1,42

MM - material mineral; MO – material orgânico; C-CHN – Carbono orgânico total obtido por CHN FAH – carbono na fração ácido húmico; FAF – carbono na fração ácido fúlvico; HUM – carbono na fração humina; EA – soma das frações ácido húmico e fúlvico.

Tabela 2. Valores dos coeficientes de correlação (R), coeficientes de determinação (R^2) e AICc dos diferentes modelos de adsorção de chumbo nos horizontes estudados.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich Partition	Langmuir	Langmuir Freundlich	Linear	Toth
RJ 02 - H01	R	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	1,000	0,999
	R^2	0,998	0,999	0,999	0,998	0,997	0,999	0,997
	AICc	52,53	46,67	66,62	52,54	71,15	51,46	72,96
RJ 04 - Hdp1	R	0,995	0,995	0,995	0,994	0,994	0,996	0,993
	R^2	0,990	0,991	0,991	0,987	0,987	0,991	0,986
	AICc	59,87	56,64	76,62	59,23	78,19	54,60	79,06
MA 05 - Hdo1	R	0,995	0,994	0,994	0,991	0,994	0,995	0,992
	R^2	0,990	0,988	0,988	0,982	0,987	0,990	0,984
	AICc	63,26	57,86	77,78	62,17	78,36	58,06	79,75
RS 05 -Hdj	R	0,993	0,993	0,993	0,993	0,995	0,993	0,993
	R^2	0,986	0,987	0,987	0,986	0,989	0,987	0,987
	AICc	59,27	59,07	79,07	59,23	79,13	52,40	79,09

Tabela 3. Parâmetros das isotermas de Freundlich e Linear para adsorção de chumbo em horizontes orgânicos.

Parâmetros	RJ 02 - H01	RJ 04 - Hdp1	MA 05 - Hdo1	RS 05 - Hdj
Kf	1,913E+03	3,854E+03	2,914E+03	6,158E+03
1/n	8,419E-01	8,185E-01	7,097E-01	1,000E+00
Kd	1,806E+03	4,191E+03	3,012E+03	6,158E+03

Tabela 4. Correlações simples dos parâmetros das isotermas de Freundlich e Linear com alguns atributos do solo.

Parâmetros	%MM	%MO	C-CHN	C-FAH	C-FAF	C-HUM	EA	FAH/FAF	EA/HUM
Kf	0,41	-0,41	-0,21	0,58	0,92	-0,58	0,63	-0,14	0,99
1/n	-0,25	0,25	0,44	0,92	0,84	0,07	0,93	0,52	0,77
Kd	0,49	-0,49	-0,29	0,50	0,88	-0,65	0,56	-0,22	0,99

MM - material mineral; MO – material orgânico; C-CHN – Carbono orgânico total obtido por CHN FAH – carbono na fração ácido húmico; FAF – carbono na fração ácido fúlvico; HUM – carbono na fração humina; EA – soma das frações ácido húmico e fúlvico.