



## Adsorção de Cromo em diferentes tipos e frações de solos<sup>(1)</sup>.

Jovana Bavaresco<sup>(2)</sup>; Jessé R. Fink<sup>(3)</sup> Maria Lucia K. Rodrigues<sup>(4)</sup>; Clesio Gianello<sup>(5)</sup>;  
Vidal Barrón<sup>(6)</sup>; José Torrent<sup>(6)</sup>

(1) Trabalho executado com recursos do CNPq.

(2) Doutoranda em Ciência do Solo; Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS; Porto Alegre, RS; jbvavaresco@gmail.com; (3) Pós-doutorando no Departamento de Solos, UFRGS; (4) Pesquisadora, Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul; (5) Professor titular, UFRGS; (6) Professor Catedrático, Universidade de Córdoba - Espanha.

**RESUMO:** A aplicação segura de resíduos industriais orgânicos contendo cromo (Cr) no solo é dependente da capacidade de adsorção do solo. O objetivo do estudo foi avaliar a capacidade de adsorção de Cr em amostras de solo, na fração argila e na fração argila desferrificada, de quatro solos subtropicais com diferentes mineralogias. Soluções de nitrato de Cr(III) a pH 4,5 e 5,5 foram adicionadas nas amostras e a capacidade de adsorção de Cr foi calculada pela equação de Freundlich. A capacidade de adsorção de Cr(III) das amostras de solo foi positivamente correlacionada com seu teor de matéria orgânica e de óxidos de ferro. As frações argila adsorveram mais Cr que os solos e que as frações argila desferrificada. A adsorção de Cr(III) em geral aumentou com o incremento do pH devido ao aumento das cargas negativas das partículas. Os resultados sugerem que os solos ricos em matéria orgânica e óxidos de ferro, com pH acima de 4,5, são mais adequados para a aplicação de Cr(III).

**Termos de indexação:** contaminação ambiental, ponto de carga zero, óxidos de ferro.

### INTRODUÇÃO

Cromo (Cr) tem sido utilizado industrialmente desde a sua descoberta no século XVIII. Esta utilização gera uma grande quantidade de resíduos que usualmente são encaminhados a aterros de resíduos perigosos. Alternativamente, resíduos orgânicos contendo Cr(III) podem ser adicionados ao solo como fonte de nutrientes para microrganismos e plantas (ABNT, 2004). A lixiviação e a disponibilidade do Cr para as plantas são dependentes da capacidade de adsorção de Cr do solo, da concentração e do estado de oxidação do elemento e das propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos solos (Sposito, 1984; Ghosh et al., 2013). Solos argilosos normalmente têm uma maior capacidade de troca de cátions (CTC) e área superficial específica (ASE), e, conseqüentemente, uma maior capacidade de adsorção de Cr que solos arenosos (Cao et al, 2011).

A maioria dos estudos de adsorção de metais é direcionado a situações de contaminação do meio ambiente, onde algum material adsorvente é usado para remover contaminantes (Zhang et al, 2010; Gupta et al, 2013). No entanto, o conhecimento disponível sobre a capacidade de adsorção de Cr(III) nos solos é escasso. O trabalho busca contribuir para futuras tomadas de decisões sobre a utilização agrícola de resíduos contendo Cr.

**O objetivo do estudo foi avaliar a capacidade de adsorção de Cr em amostras de solo, na fração argila e na fração argila desferrificada, de quatro solos subtropicais e relacioná-la com suas propriedades físicas e mineralógicas.**

### MATERIAL E MÉTODOS

Amostras da camada 0-20 cm de um ARGISSOLO VERMELHO Distrófico arênico (Pvd-1), um ARGISSOLO VERMELHO Distrófico típico (Pvd-2), um LATOSSOLO VERMELHO Distrófico típico (LVdf) e um CAMBISSOLO HÚMICO Alumínico típico (CHa) (EMBRAPA, 2013), do Rio Grande do Sul, foram utilizadas.

O conteúdo de matéria orgânica (MO), o teor de argila e a capacidade de troca catiônica (CTC) a pH 7,0 (Tedesco et al, 1995) foram determinados na fração terra fina seca ao ar (<2 mm). Para extração de Cr, o método USEPA 3050b (USEPA, 1996) foi utilizado e o teor de Cr foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

Para a obtenção da fração argila desferrificada, óxidos de ferro pedogênicos foram extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato a 80°C (Fed; Mehra e Jackson, 1960) e a fração de baixa cristalinidade (basicamente ferridrita) com 0,2 mol L<sup>-1</sup> de oxalato de amônio a pH 3,0, no escuro (Fe<sub>ox</sub>; Schwertmann, 1964).

A fração argila foi coletada seguindo a lei de Stokes, com prévia dispersão das amostras de solo com NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>. O solo CHa foi pré-tratado com peróxido de hidrogênio para oxidar a matéria orgânica e facilitar a dispersão. A fração argila foi floculada com 0,5 mol L<sup>-1</sup> HCl e o excesso de sal foi removido usando membrana de diálise em água



ultrapura.

A área superficial específica (ASE) dos solos e das respectivas frações de argila foi determinada pelo método BET, utilizando N<sub>2</sub> como adsorvente (Micrometrics PAEA 2010).

A capacidade máxima de adsorção de Cr nos solos, nas frações de argila e nas frações de argila desferrificada foram determinadas após a adição de soluções contendo 0, 5, 10, 15, 30, 40, 60, 80 e 120 mg L<sup>-1</sup> de Cr(III) na forma de nitrato em pH 4,5 e 5,5, em uma relação solo:solução de 1:10. As suspensões resultantes foram agitadas durante 2 h horizontalmente, armazenadas a 25°C durante 20 h e centrifugadas antes de se medir a concentração de Cr no sobrenadante por EAA. A capacidade de adsorção de Cr (*K*, mg kg<sup>-1</sup>) foi calculada a partir da equação de Freundlich:  $q = KC^{1/n}$ , na qual *q* é a quantidade de metal adsorvido (mg kg<sup>-1</sup>) a uma concentração de equilíbrio, *C* (mg L<sup>-1</sup>) e *n* são parâmetros relacionados com a afinidade de Cr aos sítios de adsorção.

As análises estatísticas foram realizadas com o software SAS para Windows. Os resultados que apresentaram diferenças significativas no teste F (*p* < 0,05) foram submetidos ao teste de Tukey. Os resultados também foram analisados por correlação de Pearson.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os solos avaliados enquadram-se em dois grupos: os desenvolvidos de arenito e granito (PVd-1 e PVd-2, respectivamente), com baixo conteúdo de argila, e os desenvolvidos de rochas ígneas extrusivas, que são LVdf e CHa, com conteúdo alto de argila. O teor de MO em geral foi baixo, com exceção do solo CHa (100 g kg<sup>-1</sup>), e a CTC variou de 3,8 a 31,8 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. O conteúdo de Cr nos solos foi menor que a média mundial (54 mg kg<sup>-1</sup>; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007), com exceção do LVdf, que contém 176 mg Cr kg<sup>-1</sup>, o que excede o valor orientador para solos agrícolas no Brasil (150 mg kg<sup>-1</sup> Cr; CONAMA, 2009). A razão Fe<sub>ox</sub> / Fe<sub>d</sub> foi menor que 0,10 para todos os solos, o que indica predominância de óxidos de ferro cristalinos. A ASE do solo variou de 2,9 a 59,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A ASE do solo CHa pode ter sido subestimada devido ao efeito da MO deste solo (Inda et al., 2013). A ASE na fração argila variou entre 49,5 e 111,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Tabela 1).

O ajuste dos resultados de adsorção de Cr à equação de Freundlich foi satisfatória, com coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) variando de 0,87 a 0,98 para os solos, 0,85 a 0,95 para as frações argila, e de 0,82 a 0,98 para as frações argila desferrificada, com exceção da amostra argila do

solo PVd-1 a pH 5,5 (R<sup>2</sup> = 0,66).

A capacidade de adsorção de Cr(III) (*K*) nos solos foi em geral maior na solução com pH 5,5 que na solução com pH 4,5, o que é consistente com os resultados de Soares et al. (2008), Dias et al. (2001) e Casagrande et al. (2008) em ensaios de adsorção de boro, cádmio e zinco. O aumento do pH aumenta as cargas negativas no solo (Sposito, 1984) e promove a formação de espécies hidrolisadas de Cr, as quais são preferencialmente adsorvidas em relação aos íons metálicos livres (USEPA, 1992). Valores de *K* dos solos diminuíram na seguinte sequência CHa > LVdf ≈ PVd-2 ≈ PVd-1, em ambos os níveis de pH. Além disso, eles foram positivamente correlacionados com a MO (*r* = 0,999, *p* = 0,001) e CTC (*r* = 0,913, *p* = 0,087). O maior teor de MO do CHa (100 g kg<sup>-1</sup>) pode ter diminuído o ponto de carga zero (PCZ) do solo (Guppy et al, 2005), aumentando assim a sua capacidade para adsorver Cr (Rai et al, 1989). Valores de *n* para a terra fina seca ao ar variaram de 0,9 a 3,6 em solução com pH 4,5, e de 1,1 a 3,1 com pH 5,5; o fato de que todos eles foram maiores que a unidade é sugestivo de uma elevada afinidade do solo com o Cr (Shaw, 1992).

Os valores de *K* obtidos para as frações argila dos solos, exceto CHa, foram maiores que para os solos (Tabela 2), o que é consistente com o aumento da concentração relativa de minerais adsorventes. A oxidação da MO em CHa, durante a dispersão do solo, pode ter diminuído sua capacidade de adsorver o Cr. O valor de *K* para a fração argila de PVd-1, a pH 4,5, foi significativamente maior que para CHa. Da mesma forma, PVd-1 possui mais carga superficial negativa do que CHa por efeito do seu maior teor de caulinita – este mineral possui PCZ próximo a pH 4 (Sposito, 1989), enquanto que o dos óxidos de ferro varia de 7 a 9 (Cornell e Schwertmann, 2003).

As frações de argila desferrificada apresentaram menores valores de *K* (Tabela 2) que os solos e a fração argila, exceto CHa. Neste caso, os óxidos de ferro podem ter favorecido a não oxidação de compostos orgânicos pelo peróxido de hidrogênio, devido à proteção física dos microagregados do solo (Beare et al., 1994). Além disso, a remoção de óxidos de ferro em CHa pode ter liberado grupos funcionais orgânicos, aumentando sua capacidade de adsorção de Cr. Em geral, os valores de *n* para a fração argila desferrificada foram menores que 1, sugerindo condições desfavoráveis para a adsorção de Cr. Assim, evidencia-se que os óxidos de ferro têm uma alta capacidade de adsorção de Cr. Solos ácidos, com altos teores de óxidos de ferro (por exemplo, LVdf e CHa) apresentam grandes quantidades de cargas superficiais positivas, aumentando a repulsão de cátions, como K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>,



Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, que possuem eletronegatividade de 0,82, 0,93, 1 e 1,31, respectivamente. Por outro lado, as cargas positivas não conseguem impedir a reação com Cr<sup>3+</sup>, que possui maior eletronegatividade (1,66), podendo formar ligações estáveis com os óxidos e permanecer no solo por longo período de tempo.

## CONCLUSÕES

A adsorção de Cr foi maior no solo com os maiores valores de matéria orgânica, argila e ASE.

A adsorção de Cr na fração argila é aparentemente dependente do PCZ dos minerais, atingindo valores maiores na fração argila do PVD-1, em pH 5,5.

A adsorção de cromo nos solos, nas frações argila e argila desferrificada em geral foi intensificada com o aumento do pH.

## REFERÊNCIAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2004. NBR 10004: Classificação de Resíduos. Rio de Janeiro: ABNT.
- BEARE, M. H., CABRERA, M. L., HENDRIX, P. F. & COLEMAN, D. C. 1994. Aggregate-protected and unprotected organic matter pools in conventional- and no-tillage soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 787–795.
- CAO, X., GUO, J., MAO, J. & LAN, Y. 2011. Adsorption and mobility of Cr(III)-organic acid complexes in soils. *J. Hazard. Mater.* 192(3): 1533-1538.
- CASAGRANDE, J. C., SOARES, M. R. & MOUTA, E. R. 2008. Zinc adsorption in highly weathered soils. *Pesq. Agropec. Bras.* (in Portuguese). 43(1): 131-139.
- CONAMA, 2009. Resolução 420 - 12.28.2009. Diário Oficial da União de 12.30.2009. Brasília, p. 81–84.
- CORNELL, R. M. & SCHWERTMANN, U. 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, 2 ed. Wiley-VCH, Weinheim.
- DIAS, N. M. P., ALLEONI, L. R. F., CASAGRANDE, J. C. & CAMARGO, O. A. 2001. Adsorção de cádmio em dois latossolos ácidos e um nitossolo. *Rev. Bras. Ciênc. Solo.* (in Portuguese). 25: 297-304.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2013. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Embrapa Solos, Rio de Janeiro.
- GHOSH, S., MUKHERJEE, S., AL-HAMDAN, A. Z. & REDDY, K. R. 2013. Efficacy of Fine-Grained Soil as Landfill Liner Material for Containment of Chrome Tannery Sludge. *Geotech. Geol. Eng.* 31: 493–500.
- GUPPY, C. N., MENZIES, N. W., MOODY, P. W. & BLAMEY, F. P. C. 2005. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review. *Austr. J. Soil Res.* 43: 189-202.
- GUPTA, V. K., ALI, I., SALEH, T. A., SIDDIQUI, M. N. & AGARWAL, S. 2013. Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20: 1261–1268.
- INDA, A. V., TORRENT, J., BARRÓN, V., BAYER, C. AND FINK, J. R. 2013. Iron oxide dynamics in a subtropical Brazilian Paleudult under long-term no-tillage management. *Sci. Agric.* 70: 48-54.
- KABATA-PENDIAS, A. AND MUKHERJEE, A. B. 2007. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag, Berlin.
- MEHRA, O. P. & JACKSON, M. L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7: 317–327.
- RAI, D., EARY, L. E. & ZACHARA, J. M. 1989. Environmental Chemistry of Chromium. *Sci. Total Environ.* 86: 15–23.
- SCHWERTMANN, U. 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde.* 105: 194-202.
- SHAW, D. J. 1992. Introduction to colloid and surface chemistry. 4ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- SOARES, M. R., CASAGRANDE, J. C. & ALLEONI, L. R. F. 2008. Adsorção de boro em solos ácidos em função da variação do pH. *Rev. Bras. Ciênc. Solo.* (in Portuguese) 32(1): 111-120.
- SPOSITO, G. 1984. The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- SPOSITO, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- TEDESCO, M. J., GIANELLO, C., BIASINI, C. A., BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S. J. 1995. Análises de solo, plantas e outros materiais. UFRGS, Porto Alegre.
- USEPA – Environmental Protection Agency. 1992. Behavior of Metals in Soils. Joan E. McLean and Bert E. Bledsoe. Oklahoma: USEPA.
- USEPA – Environmental Protection Agency. 1996. Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges and soils. In: Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods – SW-846. Washington: US EPA.
- ZHANG, R., WANG, B. & MA, H. 2010. Studies on Chromium (VI) adsorption on sulfonated lignite. *Desalination.* 255: 61–66.

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas dos solos

Solo	Argila	MO	CTC	Cr	Fe <sub>ox</sub> /Fe <sub>d</sub>	ASE (solo)	ASE (argila)
	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>		m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
PVd-1	110	14	3,8	24	0,05	2,9	49,5
PVd-2	190	27	7,5	13	0,10	8,1	58,0
LVdf	640	25	18,4	176	0,01	59,4	70,5
CHa	500	100	31,8	14	0,04	28,5	111,5

Argila determinada com o método da pipeta, MO por via húmida, CTC a pH 7,0 e Cr quantificado de acordo com o método USEPA 3050B ASE, área superficial específica; Fe<sub>d</sub>, óxidos de ferro pedogênicos (Mehra e Jackson, 1960); Fe<sub>ox</sub> óxidos de Fe pouco cristalinos e complexos orgânicos (Schwertmann, 1964).

Tabela 2. Parâmetros da equação de Freundlich: capacidade de adsorção (*K*) e intensidade de adsorção (*n*) de Cr nos solos, na fração argila e na fração argila desferrificada.

Solo	PVd-1		PVd-2		LVdf		CHa	
pH	4,5	5,5	4,5	5,5	4,5	5,5	4,5	5,5
Solos								
<i>K</i> <sup>1</sup>	147,4 B	152,6 B	173,5 B	228,4 B	226,5 B	243,0 B	676,6 A	822,6 A
<i>n</i>	3,6 A	2,8 AB	3,1 AB	3,1 A	0,9 C	1,1 B	2,3 * B	1,1 AB
Fração argila								
<i>K</i>	562,9 *A	1131	528,7 AB	722,5	510,7 AB	709,8	481,2 B	502,9
<i>n</i>	4,4 *	1,2	4,5	2,3	5,0	3,0	5,2	4,3
Fração argila desferrificada								
<i>K</i>	198,4	158,1	260,9	297,1	199,9	243,0	1079	803,6
<i>n</i>	0,7	0,6	0,9	1,3	0,6	1,1	0,3	0,9

<sup>1</sup> *K* em mg kg<sup>-1</sup>, asteriscos denotam diferenças significativas entre os valores de pH e letras maiúsculas diferenças significativas entre os solos.