

VARIAÇÃO DOS VALORES DE K_d DE METAIS PESADOS AO LONGO DO PERFIL DO SOLO

Ricardo Perobelli Borba¹; Otávio Antonio de Camargo²

RESUMO

Neste trabalho foi feita uma avaliação da variação dos valores de coeficiente de partição solo-solução (K_d) de metais pesados em função da variação da profundidade do solo, da superfície até 5 metros de profundidade, por meio de experimentos de adsorção competitiva de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Houve uma grande redução dos valores de K_d com o aumento da profundidade. Nas amostras que receberam 5 mg/L de cada metal as reduções dos K_d's encontradas foram: Cd (81%), Cu (97%), Ni (72%), Pb (97%), e Zn (61%).

ABSTRACT

This work was an assessment of changes in values of partition coefficients of soil-solution (K_d) of heavy metals in function of the depth of soil profile, from surface to 5 meters deep, through experiments of competitive adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. There was a large reduction of the values of K_d with increasing depth. Samples that received 5 mg/L of each metal showed the following reductions in K_d's: Cd (81%), Cu (97%), Ni (72%), Pb (97%) and Zn (61%) .

Palavras Chave: metais pesados, coeficiente de partição, solo, K_d, Valor de Intervenção

¹ UNIFESP, Rua Prof. Artur Riedel, 275 - Jd. Eldorado - Cep 09972-270 - Diadema- SP - Telefone: (11) 4049-3300; ricardo.perobelli.bo@terra.com.br

² IAC - Av. Barão de Itapura nº 1481 - Caixa Postal 28 - 13012-970 - Campinas,SP - Tel.(19) 3231-5422 ; ocamargo@iac.sp.gov.br

1 - INTRODUÇÃO

Na avaliação do risco em áreas contaminadas é necessária a caracterização da fonte poluidora tanto por meio da determinação da concentração total do poluente nas fases sólida, líquida e gasosa no solo, como por suas características físicas, químicas e toxicológicas. Entretanto, para se avaliar o potencial de risco de exposição e contaminação da biota, é preciso se conhecer a biodisponibilidade do poluente, o que pode estar relacionado com sua mobilidade e distribuição entre as diferentes fases. No sistema solo-água, para os metais, esta distribuição (concentração) e mobilidade pode ser mensurada pelo coeficiente de partição solo-água (K_d), supondo-se que exista um equilíbrio químico entre as fases (CETESB, 2001).

No estado de São Paulo a CETESB monitora a qualidade dos solos, águas e sedimentos utilizando valores orientadores denominados valor de referência de qualidade (VRQ), valor de prevenção (VP) e valor de intervenção (VI). Segundo CETESB (2001) “valor de intervenção é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico”. Uma área é classificada como contaminada quando for detectada a presença de poluentes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos VI.

O cálculo dos valores de intervenção pela CETESB para 35 substâncias inorgânicas e orgânicas foi realizado utilizando-se o modelo matemático de avaliação de risco denominado C-Soil (Bereg, 1994), desenvolvido pelo Instituto Nacional de Saúde humana e Meio Ambiente da Holanda (RIVM), e os dados de caracterizações pré-existentes no modelo holandês (CETESB, 2001), dentre os quais encontra-se o K_d . No modelo C-Soil os valores de K_d foram obtidos por meio de médias geométricas de valores encontrados na literatura. As características do solo e do meio como tipo e quantidade de argilas, teores de matéria orgânica e pH, fatores que influenciam na adsorção dos metais e conseqüentemente na partição solo-água dos metais (Alleoni et al., 2000), não foram levados em consideração para as definições dos K_d 's no C-Soil (Otte et al. 2001). Em outras palavras, os valores de K_d são genéricos, não levando em consideração os diferentes tipos de solos e seus horizontes, que possuem características distintas como composição mineralógica, teor de matéria orgânica, pH, etc, fatores que são determinantes na adsorção dos metais pelo solo.

No Brasil, e mesmo internacionalmente, os trabalhos para a obtenção do Kd para metais são realizados geralmente nos horizontes superficiais dos solos, e com um metal de cada vez, salvo raras exceções (Gomes et al., 2001; Cazanga et al., 2008). Uma vez que o solo ao longo de seu perfil pode apresentar variações em suas características, acima mencionadas, espera-se que haja uma variação nos valores dos Kd's em profundidade. Além disso, como nas áreas urbanas e industriais geralmente ocorrem terraplanagens quando da instalação dos empreendimentos, há a remoção das camadas superficiais do solo ou mesmo uma "mistura" dos horizontes mais profundos do solo com aqueles superficiais. Em decorrência disto, as características dos solos nestes locais são distintas das camadas superficiais homogêneas geralmente utilizadas nas determinações do Kd.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a variação da capacidade de adsorção do solo, e conseqüentemente dos valores de Kd, por meio de um experimento de adsorção competitiva de metais pesados (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) num Latossolo, da superfície até 5m de profundidade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho aqui apresentado foi realizado com amostras de Latossolo Vermelho distroférico, textura argilosa do experimental da Embrapa Meio Ambiente, em Jaguariúna, SP, a 22°41'S, 47°0'O e altitude de 570 m.

Os atributos químicos e físicos do solo foram determinados em amostras com granulometria inferior a 2mm, segundo os métodos descritos em Camargo et al. (1986) e Raj et al. (2001): C-orgânico, pH em CaCl₂; acidez potencial (H+Al); Al trocável; cátions trocáveis (Ca, Mg, K); soma de bases (SB) = Ca+Mg+K; CTC efetiva (CTC_{ef}) = SB + Al; CTC total (CTC_t) = SB + H + Al; saturação por bases (V%) = (SB/CTC total)*100. Os óxidos de Fe e Al amorfos e cristalinos foram determinados segundo Chao & Zhou, (1983) e Loeppert & Inskeep (1996), respectivamente.

Para a determinação mineralógica dos argilominerais por difratometria de raios-x inicialmente separaram-se as frações silte e argila do restante por peneiramento por via úmida em peneira de 0,053mm a partir da fração inferior a 2mm. Em seguida a matéria orgânica e os óxidos de Fe e Mn foram eliminados da amostra segundo o método descrito em Camargo et al. (1986). Foi feita também a determinação da DRX pelo

método do pó em amostras apenas peneiradas.

2.1 - Experimentos para determinação do ponto de efeito salino nulo (PESN)

As amostras de solo da fração inferior a 2mm, em porções de 200 g, foram inicialmente colocadas em colunas de vidro e lixiviadas com 100 mL de HCl 0,1 N por cinco vezes. Em seguida as colunas foram lavadas com água deionizada até que a água proveniente da lixiviação possuísse a mesma concentração de Cl⁻ da água deionizada.

O ponto de efeito salino nulo foi determinado nas amostras lixiviadas pelo HCl pelo método de titulação com H⁺ e OH⁻ em três concentrações diferentes de KCl, sendo o PESN o valor do pH no ponto de interseção das curvas de titulação, segundo o método descrito em Camargo et al. (1986).

2.2 - Experimentos de adsorção de metais pelo solo

Em 1g de solo adicionaram-se 20mL de solução polimetálica feita com nitratos de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn nas concentrações 0, 5 e 15mg/L de cada metal; os experimentos foram feitos em duplicata. As amostras com as soluções de metais foram agitadas em agitador horizontal a 400 osc/min durante 8h. Após 16h em equilíbrio, a suspensão foi centrifugada a 6.000 rpm por 15 min. A temperatura na centrífuga permaneceu em torno dos 25°C. O sobrenadante foi filtrado em membranas de acetato de celulose de 0,45µm e as amostras foram preservadas com ácido nítrico (0,2 % v/v). A concentração dos metais em solução foi determinada por ICP-AES.

O K_d (L/kg) foi determinado por meio da seguinte fórmula:

$$K_d = \frac{q}{C_{eq}}$$

onde q = concentração do metal adsorvido em equilíbrio no solo (mg do metal / kg do solo) e C_{eq} = concentração do metal na solução em equilíbrio com o solo (mg do metal / L de solução).

3 – RESULTADOS

Os atributos do solo, avaliados ao longo do perfil (Tabela 1), apresentaram os seguintes valores com o aumento da profundidade: (i) a matéria orgânica (MO) diminuiu

em 81% ao longo do perfil, de 21 a 4 g dm⁻³ de solo; (ii) os oxi-hidróxidos de Fe amorfo variaram de 1 a 0,2 mg/g de solo; (iii) os oxi-hidróxidos de Al amorfo diminuíram de 2,1 a 1,1 mg de Al/g de solo e (iv) os oxi-hidróxidos Al cristalino também foram reduzidos de 27 a 17 mg Al/g de solo. Os oxi-hidróxidos de Fe cristalinos sofreram um pequeno aumento com a profundidade, indo de 70 a 76 mg/g de solo. Os valores do ponto de efeito salino nulo (PESN) encontrados no perfil cresceram com o aumento da profundidade, indo de 3,18 em superfície para 7,5 a 5m de profundidade, ao contrário do que ocorreu com o pH_{CaCl2} do solo, que diminuiu de 5,2 para 4,6 ao longo do perfil. A CTC diminuiu ao longo do perfil (topo-base) de 79,3 a 19,8 mmolc/kg.

Tabela 1: Atributos do solo

Amostra	Profundidade (cm)	metal (mg) / g de solo				g/dm ³		pH _{CaCl2}	mmol _c /kg CTC-pH 7
		Al-amorfo	Fe – amorfo	Al crist	Fe crist	MO	PESN		
RP1	20-40	1,5	1	27	70	21	3,2	5,2	79,3
RP5	100-120	2,1	0,8	28	71	11	3,6	4,2	64,7
RP7	180-200	1,9	0,5	28	71	12	3,5	4,1	81,2
RP14	280-300	1,6	0,2	26	72	5	6,2	4,3	29,4
RP12	375-400	1,1	0,2	18	73	5	7,4	4,9	22,8
RP18	475-500	1,0	0,2	17	76	4	7,5	4,6	19,8

MO – matéria orgânica; PESN – ponto de efeito salino nulo.

A mineralogia do solo permaneceu invariável ao longo do perfil, sendo que os principais minerais determinados, com suas distribuições relativas, foram: caulinita > quartzo > gibbsita > goethita.

Em todas as amostras o Cu e o Pb foram os metais mais adsorvidos, representados pelos maiores valores de Kd, seguidos do Zn e do Cd, enquanto que o Ni teve um comportamento anômalo, sendo fracamente adsorvido apenas na amostra RP18 (Tabela 2). A adsorção de Pb e Cu foi mais pronunciada na amostra RP1 decaindo abruptamente nas amostras mais profundas. O Zn e o Cd apresentaram uma diminuição gradativa da adsorção ao longo do perfil.

A adsorção dos metais decresceu continuamente nas amostras do topo para o fundo do poço (topo-base) conforme pode ser observado nos valores dos coeficientes de partição (Kd) na Tabela 2. Nas amostras que receberam 5 mg/L de cada metal as reduções do Kd encontradas foram: Cd (81%), Cu (97%), Ni (72%), Pb (97%), e Zn (61%).

Tabela 2: Valores dos coeficientes de distribuição de metais pesados

Amostra	C _{ad} (mg/L)	Profundidade (cm)	K _d (L/kg)				
			Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
RP-1	5	20-40	40,6	659,4	26,9	1528,3	23,4
	15		7,1	56,6	5,5	199,2	8,3
RP-5	5	100-120	7,2	51,2	6,2	95,6	7,5
	15		3,3	17	2,6	38,1	6,1
RP-7	5	180-200	6	35,2	5,3	60,1	6,9
	15		5,2	14,5	2,4	29,5	7,6
RP-12	5	280-300	5,4	20,2	4,9	39	6,8
	15		4,3	7,7	3	16,5	5,5
RP-14	5	375-400	8,4	21,2	8,5	55,1	10,4
	15		5,2	8,6	3,2	23,2	5,4
RP-18	5	475-500	7,6	16,1	7,4	41,7	9
	15		4,6	5,8	5,2	15,2	4,6
<i>Soares (2004)</i>	5	0-20	223	807	118	2131	137
<i>CETESB (2001)</i>	<i>ni</i>	<i>ni</i>	190	537	562	2398	239

C_{ad} – concentração inicial de cada metal na solução de adsorção

4 - DISCUSSÕES

O PCZ (ponto de carga zero) é definido como o valor de pH no qual a carga líquida nas superfícies das partículas é igual a zero (Fontes et al., 2001). Nos solos constituídos por minerais com predominância de carga variável, tais como argilas 1:1 e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (cristalinos ou amorfos), nos quais as cargas superficiais provenientes de substituições em suas estruturas são desprezíveis, o PESN (ponto de efeito salino nulo) se iguala ao PCZ (Essington, 2004). Como esta situação é observada nos principais minerais presentes no Latossolo aqui estudado (caulinita, gibsitita e goethita), o PESN será considerado como o PCZ. Valores de pH do meio (solo + água) superiores ao PCZ propiciam a formação de cargas negativas nas superfícies das partículas, ao passo que valores de pH inferiores ao PZC favorecem a geração de cargas positivas superficiais. Deste modo, o solo apresentou balanço de cargas negativo da superfície até 2,5 m de profundidade, abaixo da qual o balanço de cargas foi positivo.

A matéria orgânica é uma das principais fontes de cargas negativas em solos intensamente intemperizados. A redução da MO observada ao longo do perfil do solo (Tabela 1) proporcionou a diminuição das cargas negativas superficiais do solo, o que é refletido na redução da CTC e no aumento do PESN. Com a redução da MO, a goethita e a gibsitita, que possuem PCZ > 7 (Essington, 2004), passam a ter influência maior no PESN do solo, proporcionando sua elevação. As variações do PESN, do pH do solo e

do pH da água (Fig.1) indicam que até 200 cm de profundidade o solo possui um balanço de cargas superficiais negativas.

A inversão do balanço de cargas superficiais do solo, de negativa para positiva, ocorreu a partir dos 300 cm de profundidade, quando o PESN se torna superior ao pH do solo (Tabela 1). Com a inversão do balanço de cargas superficiais das partículas do solo abaixo de 200 cm (Fig. 1), a porção superior do solo possui maiores possibilidades de adsorção de cátions, enquanto que a adsorção dos ânions deve prevalecer abaixo dos 200 cm.

Deste modo, a redução dos teores de matéria orgânica do topo para a base do perfil deve ter influenciado na redução da CTC (75%), e nas maiores reduções da adsorção do Cu e do Pb, o que pode indicar que estes elementos tem maior afinidade pela MO do que pelos óxidos de ferro, em oposição ao Cd, Ni, e Zn que foram menos afetados pela diminuição da matéria orgânica. Conseqüentemente, com o aumento da profundidade houve uma redução na capacidade do solo em adsorver os metais.

Ao se comparar os dados de Kd aqui obtidos, para a concentração de 5 mg/L de cada metal em solução, com aqueles encontrados por Soares (2004), que realizou experimentos de adsorção dos metais individualmente, ou seja apenas um metal por vez, e os utilizados pela CETESB (Tabela 2) observa-se que neste experimento apenas o Cu, na profundidade 20-40 cm, apresentou Kd superior aos de Soares (2004) e CETESB; todos os demais metais apresentaram Kd's inferiores. Esta grande diferença observada nos Kd's deste experimento, em especial com aqueles obtidos por Soares (2004), deve estar relacionada com a competição dos metais pelos sítios de adsorção dos minerais do solo, que são limitados, uma vez que este experimento foi conduzido com soluções polimetálicas. Os valores de Kd para todos os metais já na amostra RP5 (profundidade 100-120 cm) variam de 5 a 20% daqueles encontrados próximo à superfície, indicando que já há uma grande redução na capacidade do solo em adsorver os metais próximo à superfície.

Deste modo conclui-se que tanto o aumento da profundidade, como a presença de mais de um metal, pesado ou não, na solução que esta sendo lixiviada pelo solo, podem causar grandes variações nos valores de Kd, em geral provocando sua diminuição. Em conseqüência disto, pode haver uma avaliação equivocada da capacidade do solo em reter/adsorver poluentes (metais), superdimensionando-a. O

uso de valores corretos de Kd para os metais requer que sua determinação seja realizada em cada local que está sendo avaliado/investigado em várias profundidades, se possível, até o topo do aquífero livre, levando-se ainda em consideração as características químicas da solução lixiviada, como pH e composição química.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEONI, L. R. F., BORBA, R. P., CAMARGO, O. A. (2005). Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros In Tópicos em Ciência do Solo, ed. Pablo Vidal Torrado; Luis Reynaldo F. Alleoni; Miguel Cooper; Álvaro Pires da Silva; Elke Jurandi Cardoso. Vol. IV, 1-42. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- BERG, R. van den. (1994) Human exposure to soil contamination a qualitative and quantitative analyses towards proposals for human toxicological intervention values. Netherlands : RIVM, 1994. 93p. (Report 725201011)
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S., 1986. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. Campinas, IAC, 94 p.
- CAZANGA, M; GUTIERREZ, M.; ESCUDEY, M.; GALINDO, G.; REYES, A.; CHANG, A.C. (2008). Adsorption isotherms of copper, lead, nickel, and zinc in two Chilean soils in single- and multi-component systems: sewage sludge impact on the adsorption isotherms of Diguillin soil Australian Journal of Soil Research, 46, 53–61.
- CETESB (2001) Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. 247p.
- CHAO, T.T. & ZHOU, L. 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. Soil Sci. Soc. Am. J., 47:225-232.
- ESSINGTON, M.E. 2004. Soil and water chemistry: an integrative approach. CRC Press, New York, 534p.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. 2001. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. Scientia Agricola, v. 58, n. 3, p. 627 – 646.
- GOMES PC, FONTES MPF, SILVA AG, MENDONÇA ES, NETTO AR (2001) Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. Soil Science Society of America Journal 65, 1115–1121.

LOEPPERT, R.L.; INSKEEP, W.P. 1996. Iron. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). Methods of soil analysis. Part 3- Chemical methods. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, cap.23, p.639-664.

OTTE PF, LIJZEN JPA, OTTE JG, SWARTJES FA, VERSLUIJS CW (2001): Evaluation and revision of the CSOIL parameter set. RIVM, Bilthoven, The Netherlands, report 71170102

RAIJ, B.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. 2001. Análise Química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, IAC. 285p

SOARES, M.R. (2004) Coeficientes de distribuição de metais pesados (kd) em solso do estado de São Paulo. Piracicaba, 202 p. Tese de Doutorado. ESALQ – USP.