



Coeficientes de distribuição de metais pesados em solos de São Paulo

Luís Reynaldo F. Alleoni
ESALQ/USP
Dep. de Ciência do Solo

◆ Definição de “metais pesados”

Química - grande grupo de elementos com:

densidade atômica $> 5\text{g cm}^{-3}$ ou número atômico > 20

Elementos essenciais

Alguns são essenciais às plantas: ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), manganês (Mn), mas podem ser contaminantes, dependendo da concentração!!

Elementos tóxicos

Não têm função no organismo - são tóxicos em qualquer concentração (xenobióticos): arsênio (As), chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), alumínio (Al) e prata (Ag)

Por que o metal é tóxico?

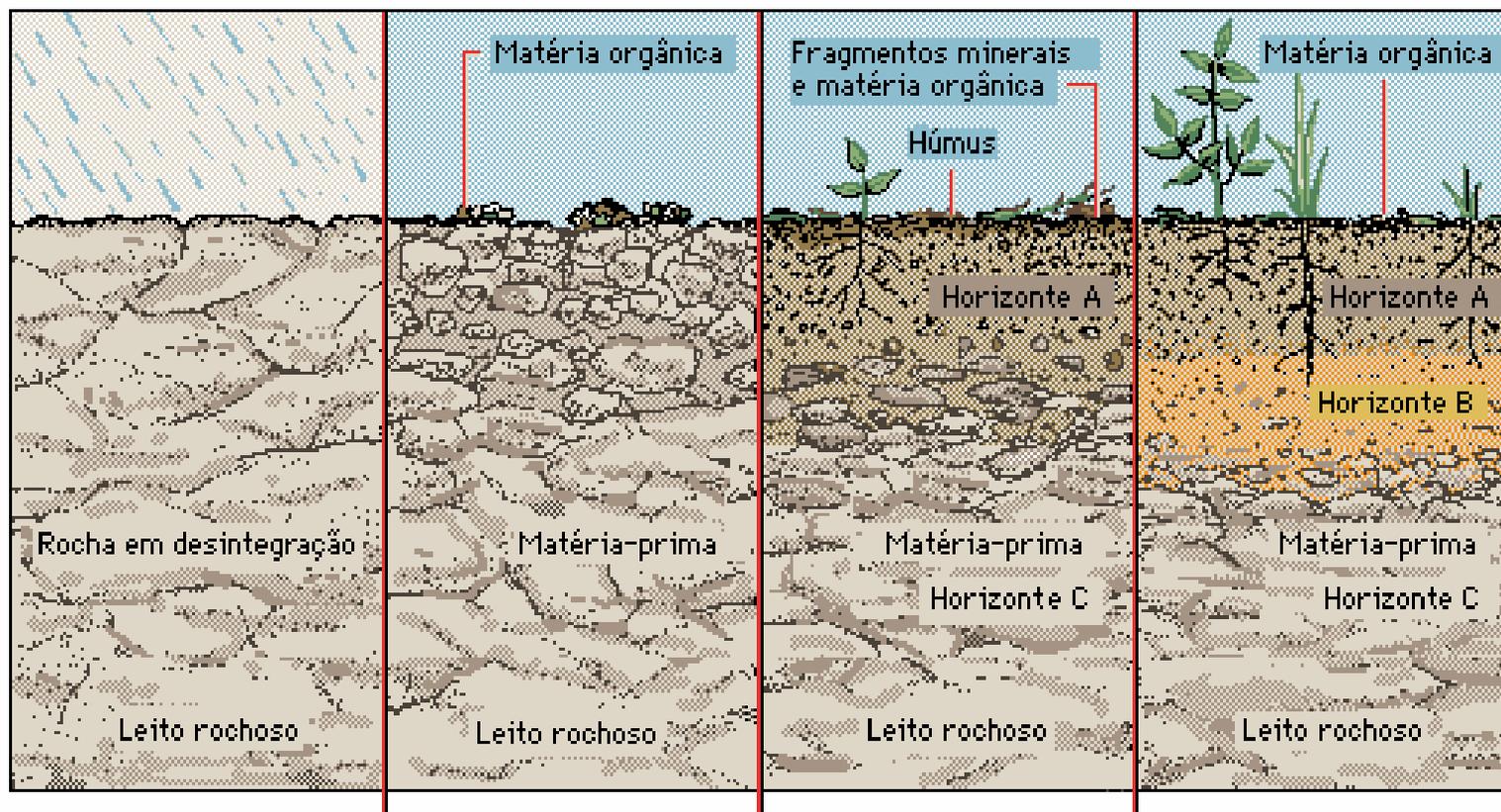
- combinação com membranas celulares; impede transporte de substâncias
- danos à saúde

Fontes

- naturais
- antropogênicas



A formação do solo



I O leito rochoso começa a se desintegrar

II A matéria orgânica facilita a desintegração

III Formam-se os horizontes

IV O solo desenvolvido sustenta uma vegetação densa

A fase sólida

constituintes minerais ou inorgânicos

constituintes orgânicos

A fase líquida

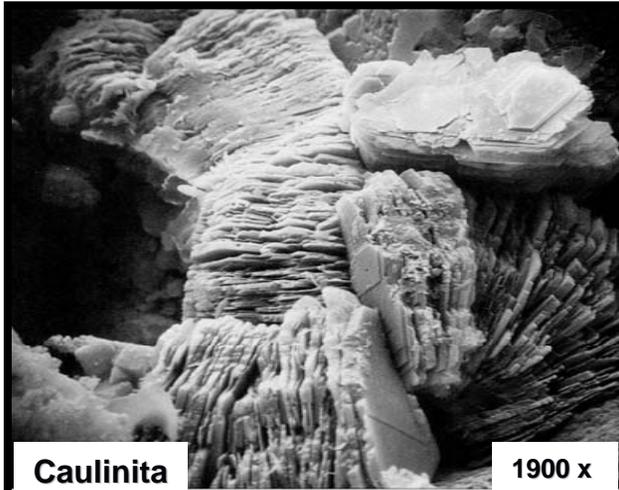
não é água pura – água + minerais + compostos orgânicos

A fase gasosa

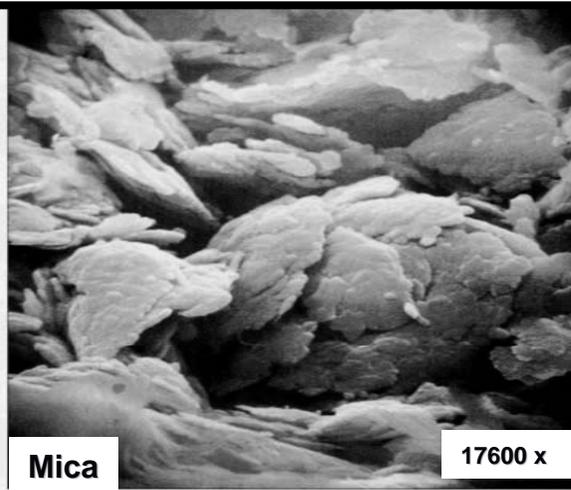
10-100x mais CO_2

pouco menos O_2 do que o ar atmosférico

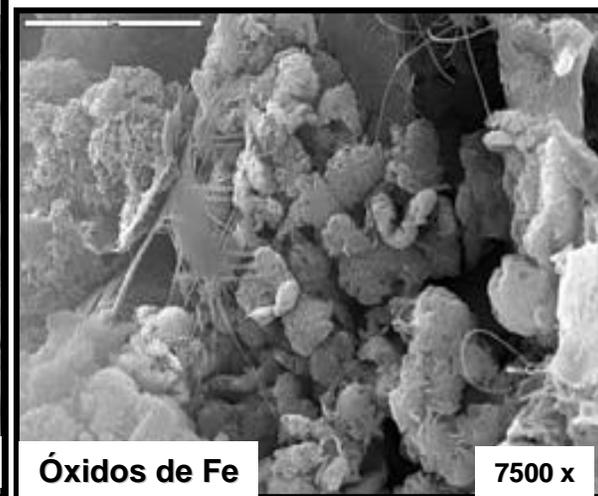
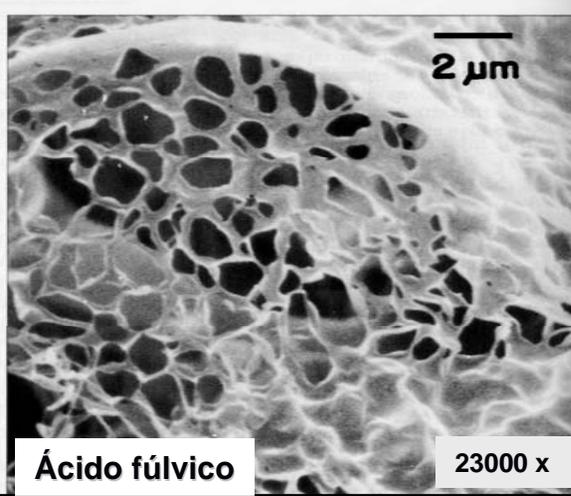
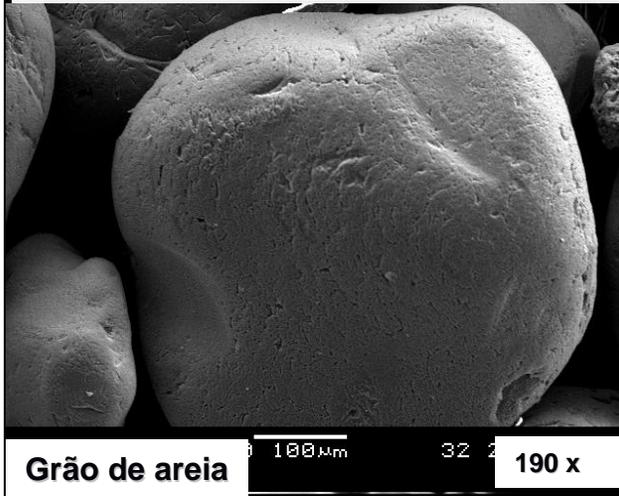
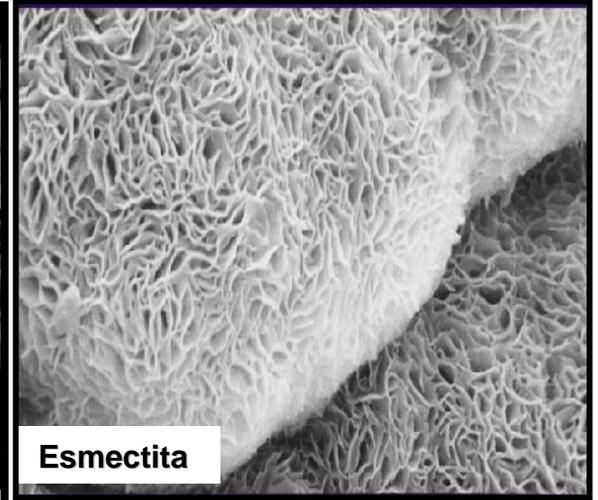
Componentes da fase sólida do solo



(a)



(b)



Elementos estão na forma iônica

Macronutrientes:

Cátions – Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+

Ânions – NO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}

Micronutrientes:

Cátions – Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}

Ânions - MoO_4^{2-} , Cl^-

Molécula neutra – boro – H_3BO_3

Outros íons:

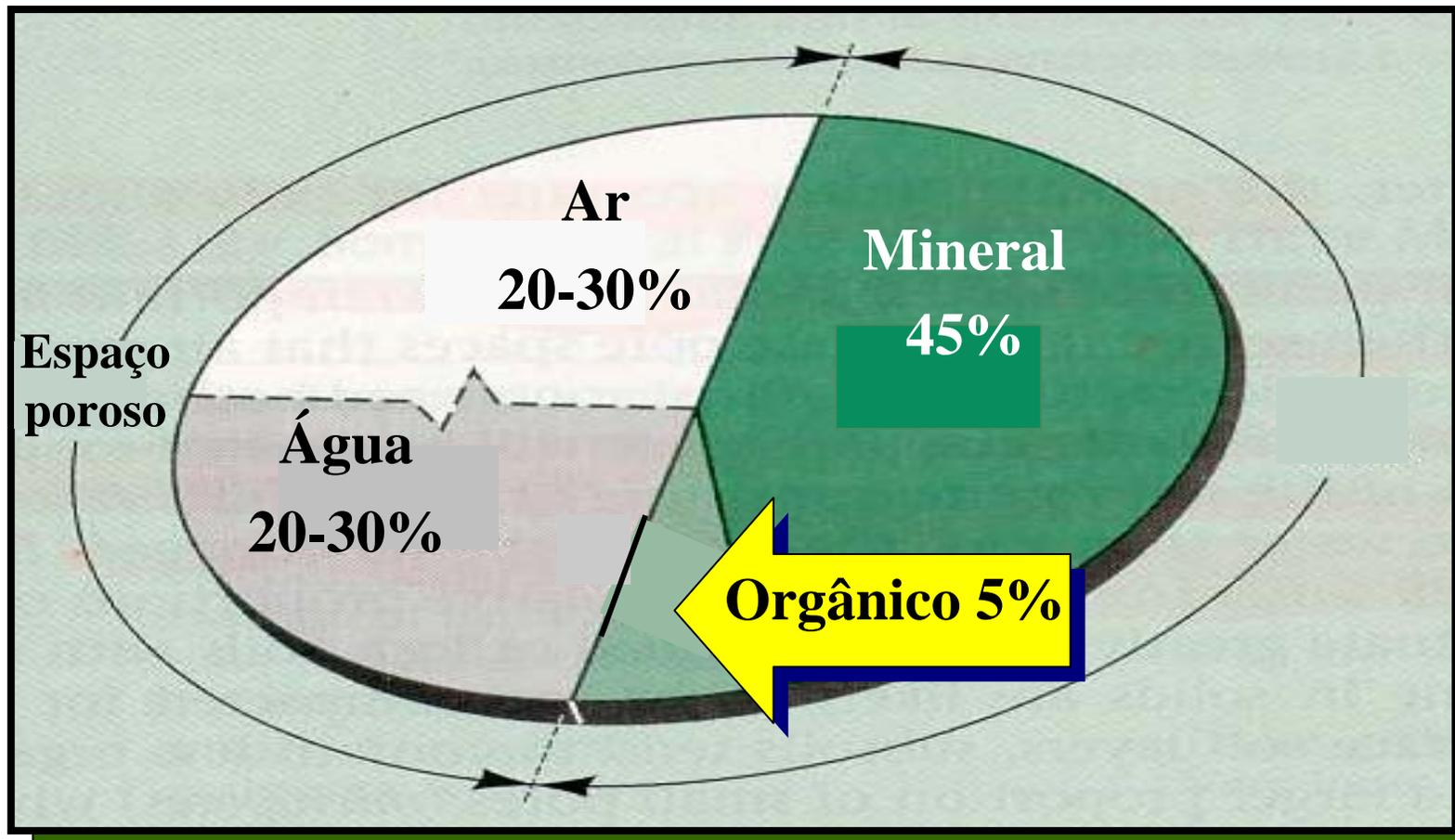
H^+ , OH^- , Na^+ , Al^{3+} , HCO_3^-

Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , etc.

Gases dissolvidos:

N_2 , O_2 , NH_3 , NO , NO_2 ,
 N_2O , SO_2 , CO_2

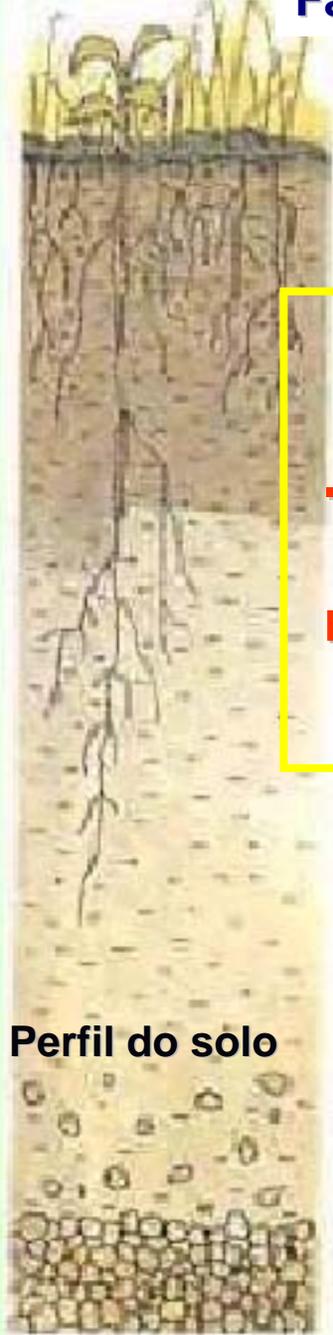
Proporção ideal das diferentes fases do solo



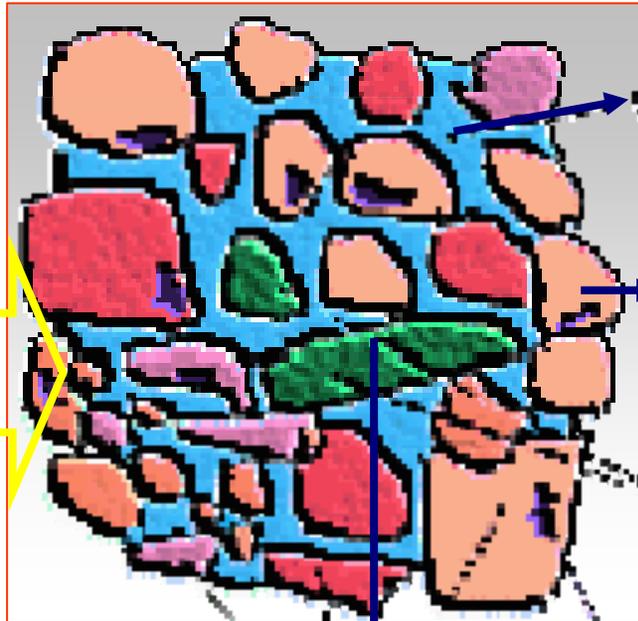
Processos de transferência de elementos químicos entre as fases do solo



Fase sólida e a solução do solo



**Escala
microscópica**

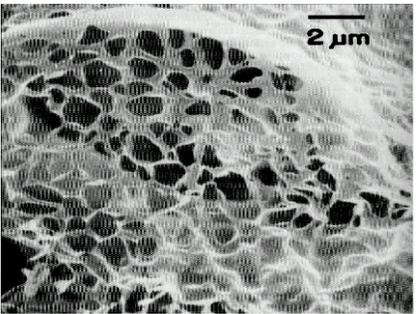
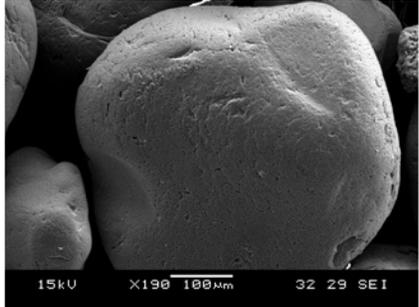


Poros preenchidos por água

Partículas minerais

Partículas orgânicas

Solução do solo!!



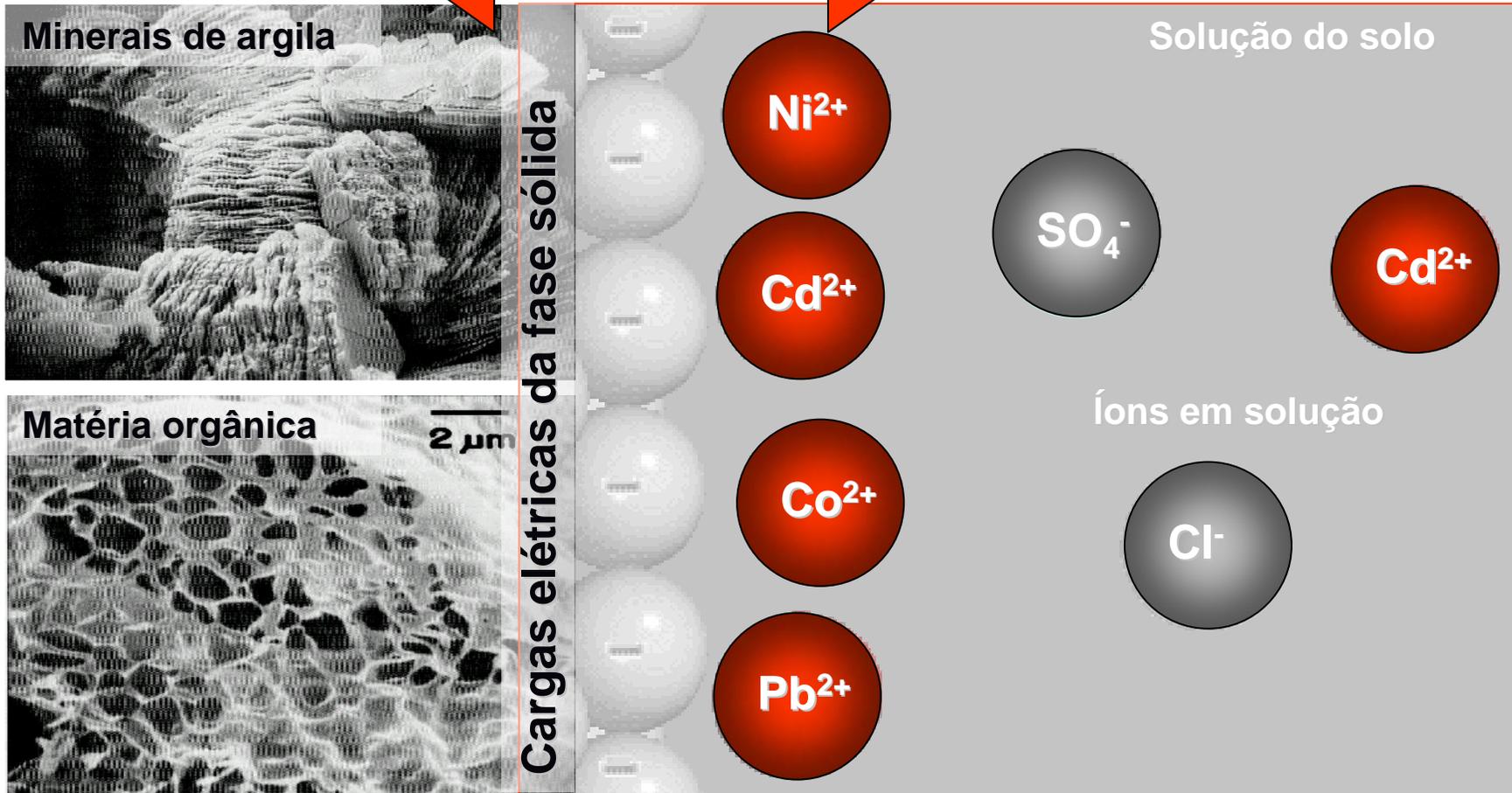
Perfil do solo

A interface sólido-solução

Fase sólida

equilíbrio

Fase líquida



**Cátions presos
(adsorvidos)**

Interface fase sólida/fase líquida – onde ocorrem as principais reações químicas de importância agronômica e ambiental



Transferência de espécies químicas de uma fase para outra

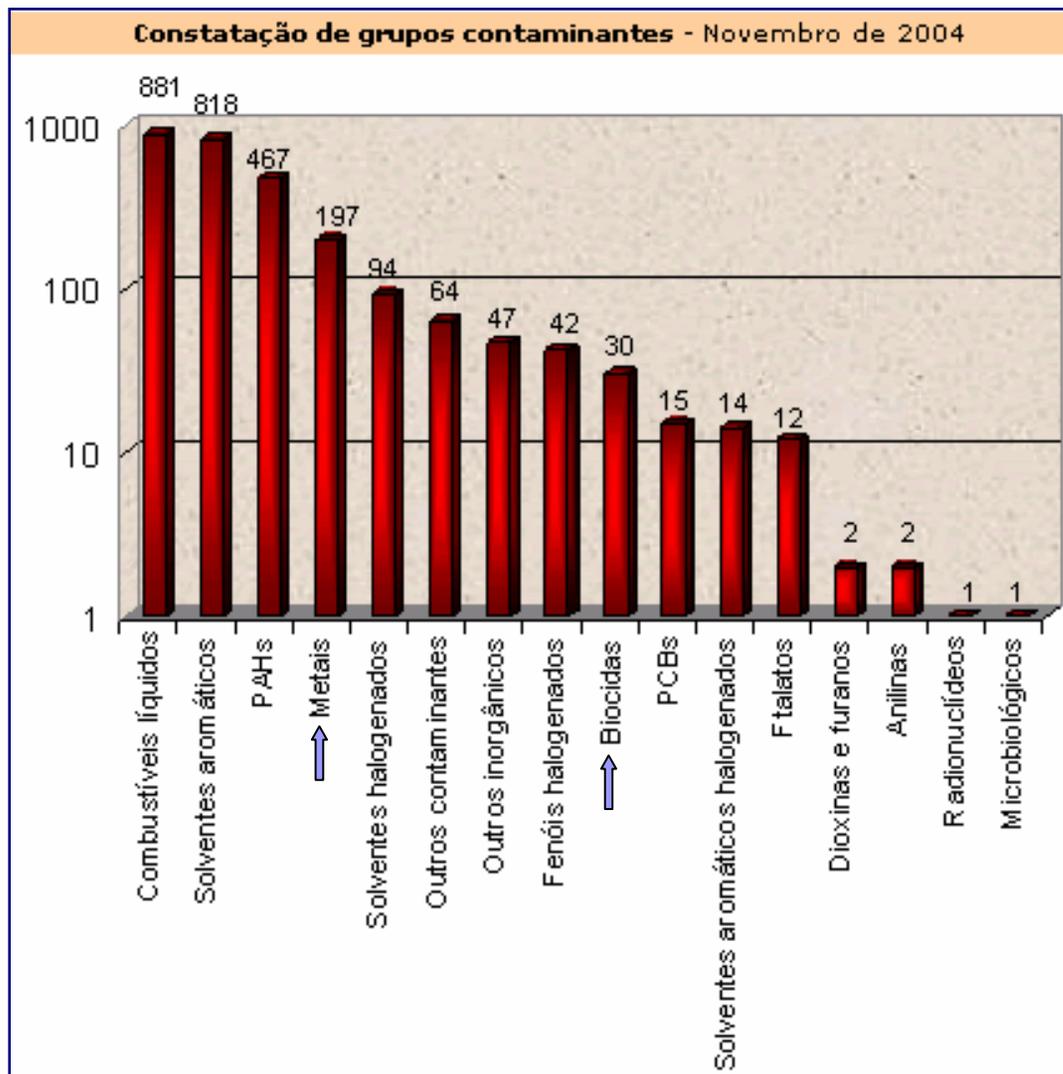


Principal reação - **ADSORÇÃO**



Disponibilidade de **elementos essenciais**
Mobilidade de **elementos tóxicos**

O solo como meio capaz de armazenar e de transformar resíduos



Interesse pelo solo como meio alternativo no controle da poluição ambiental

Capacidade de inativar vários compostos – adsorção, complexação ou precipitação

Capacidade é limitada!!!!

ADSORÇÃO

= *acúmulo de íons ou moléculas na superfície de uma partícula*

1. Não específica = atração por cargas elétricas

2. Específica = Reação íntima entre o íon e a superfície do colóide

LIGAÇÃO IÔNICA

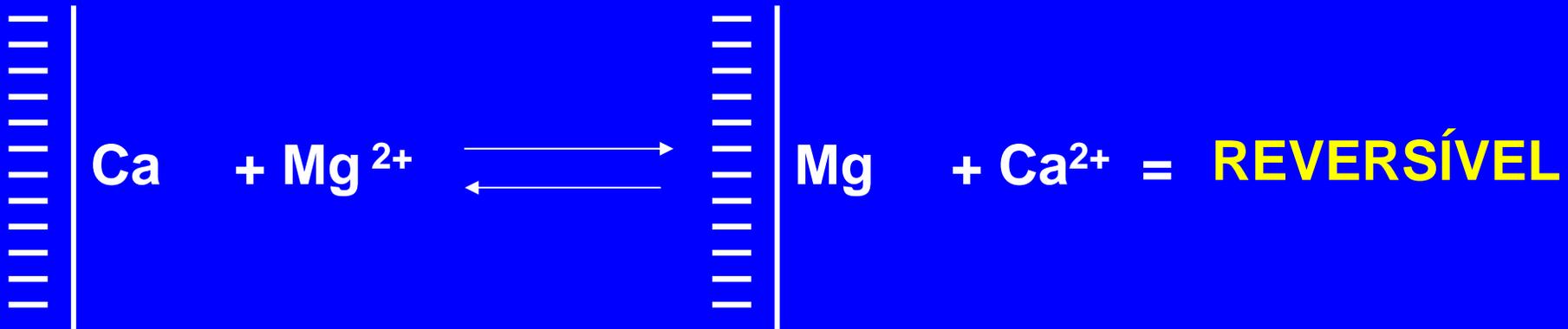
- relativamente fraca;
- elétrons não são compartilhados ;
- água de hidratação ou solvatação permanece;
- exemplos: - cátions trocáveis: cálcio, magnésio, potássio;
- alguns ânions: carbonato, fluoreto.

LIGAÇÃO COVALENTE

- reação mais íntima;
- elétrons são compartilhados ;
- sem água de hidratação;
- exemplos: - ânions polipróticos: fosfato
 - alguns metais pesados: Cu, Pb, Cd

ADSORÇÃO E TROCA DE CÁTIONS

1. Eletrovalente

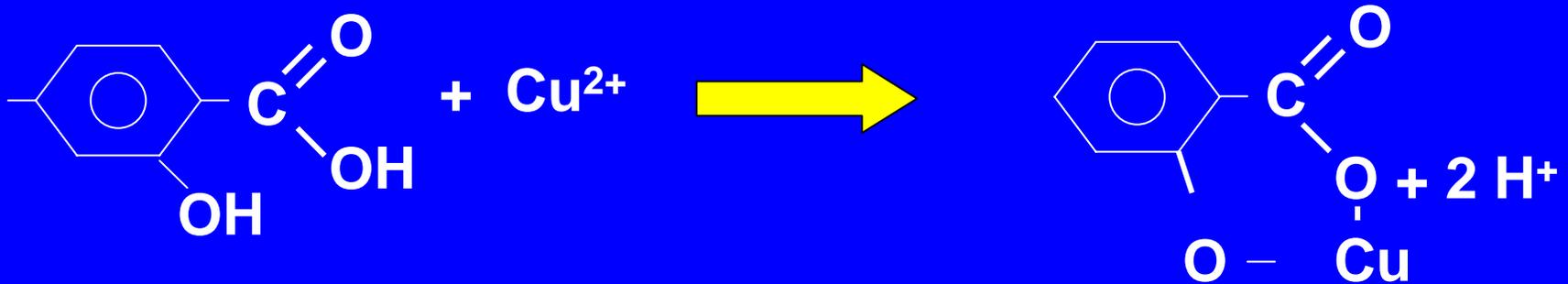


Série liotrópica = $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$

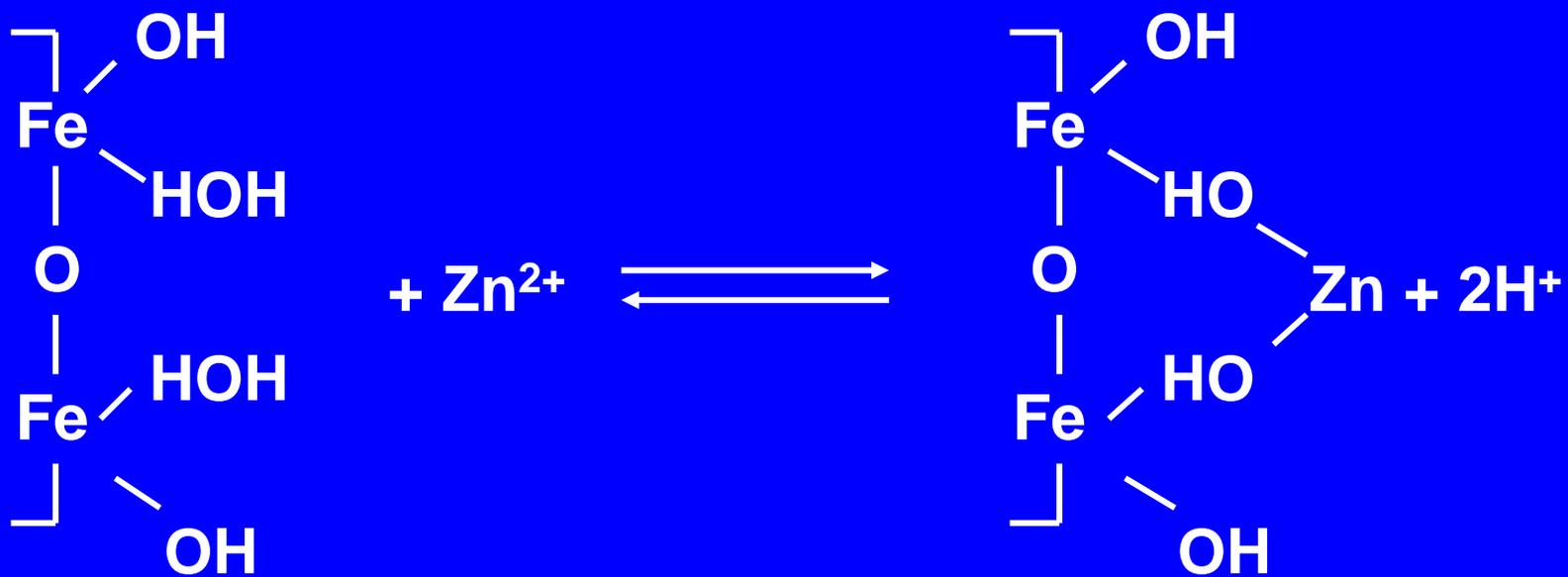
2. Covalente

Metais pesados: Cu, Pb, Cd = adsorção específica

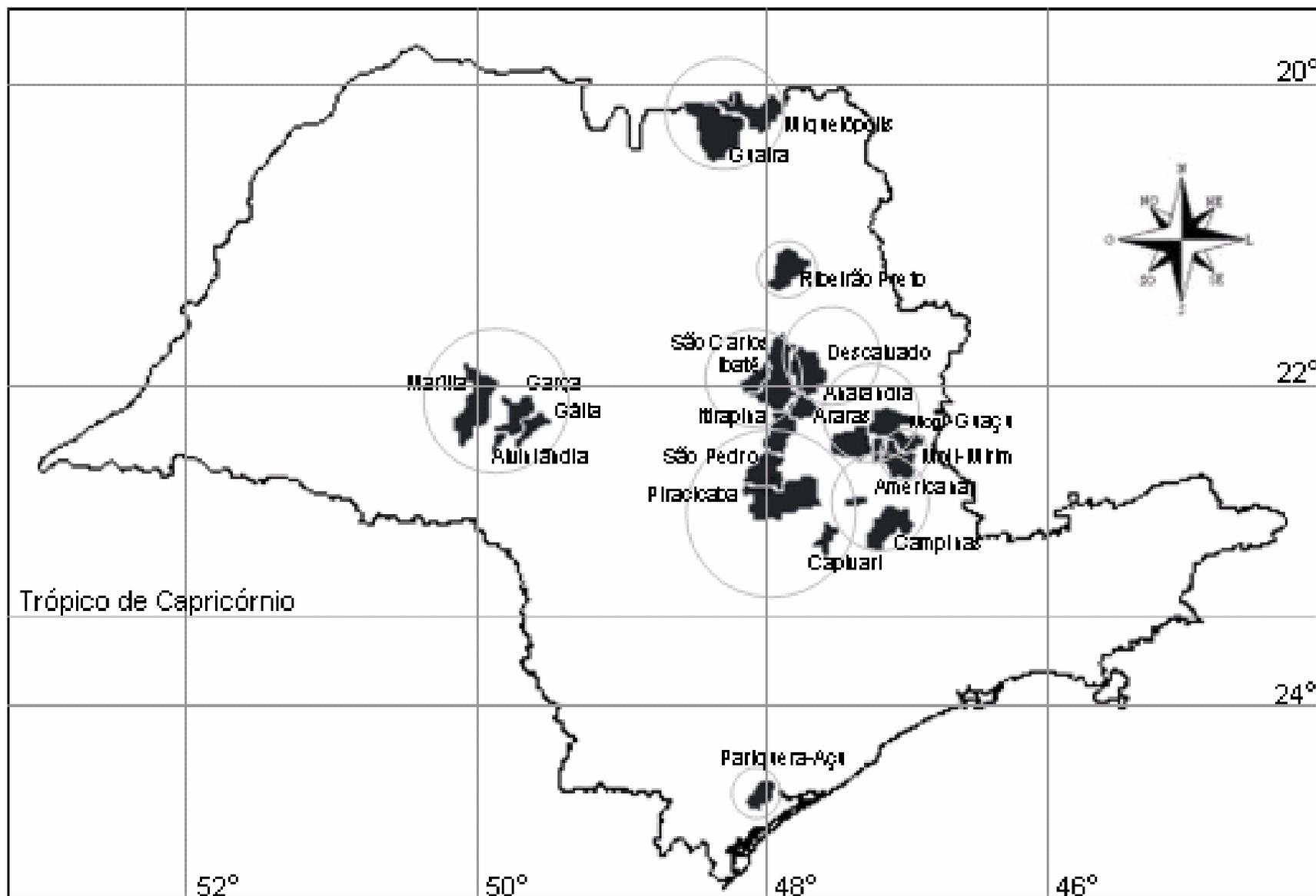
- Matéria orgânica



Óxidos de Fe e Al



Núcleos de amostragem



Amostras da camada superficial (0-0,2 m) de 30 solos

10 Latossolos

8 Argissolos

3 Neossolos

2 Nitossolos

2 Gleissolos

1 Organossolo

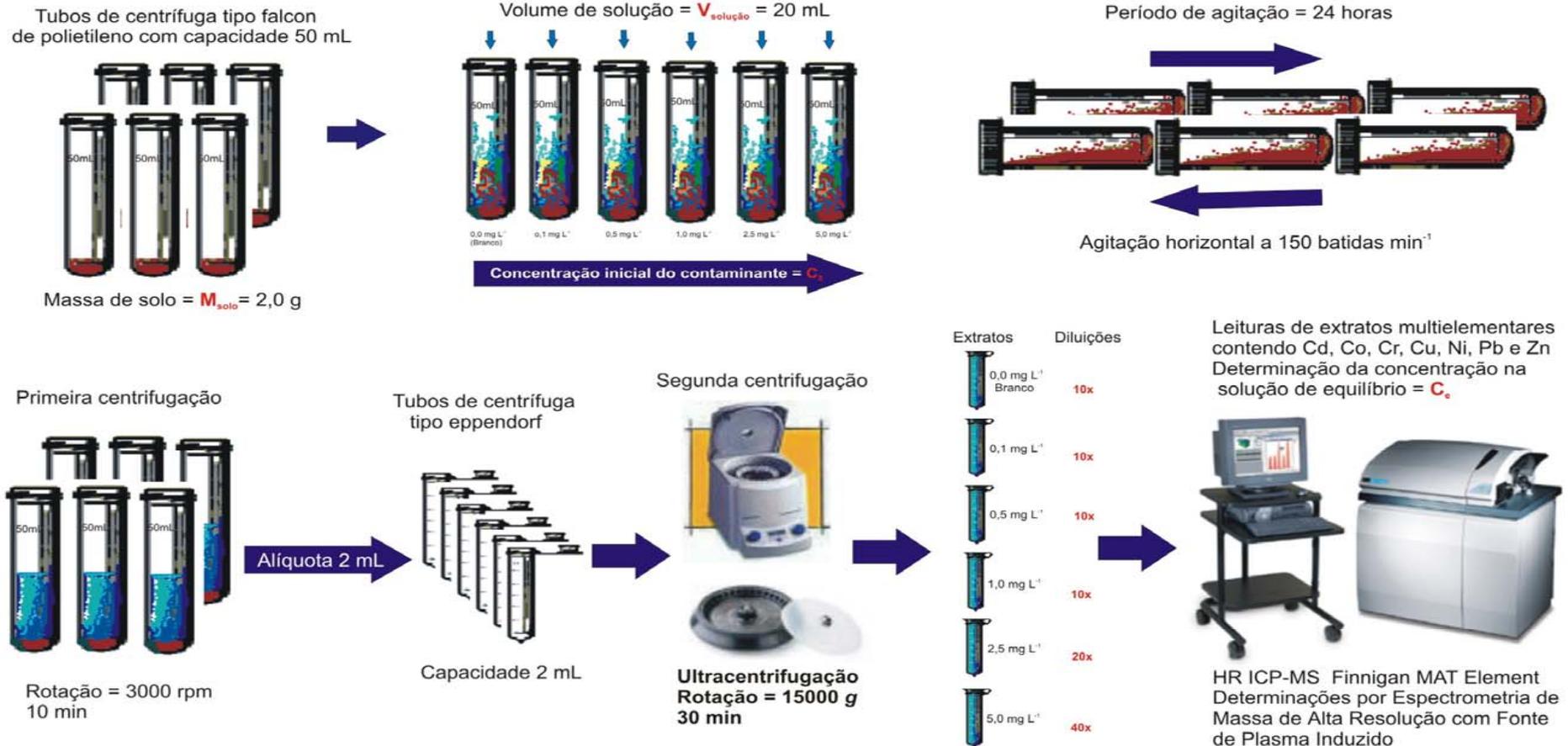
1 Cambissolo

1 Planossolo

1 Luvissole

1 Chernossolo

Experimento de adsorção tipo “batch”



A_{ds} = concentração do contaminante adsorvido (mg kg^{-1})

$V_{\text{solução}}$ = volume de solução adicionado = 0,02 L

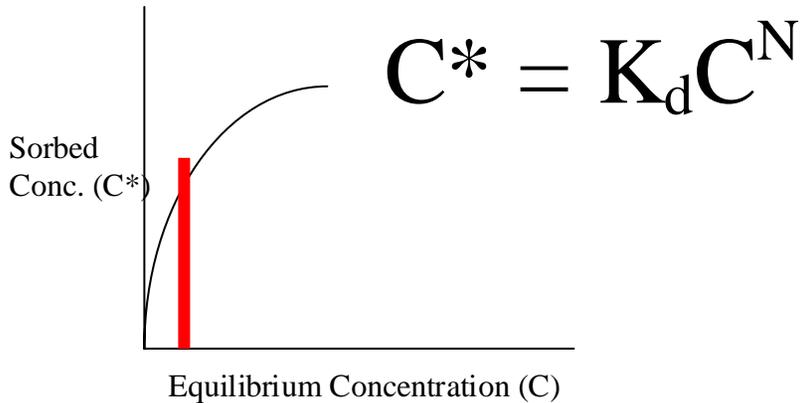
C_0 = concentração inicial do contaminante (mg L^{-1})

C_e = concentração do contaminante na solução de equilíbrio (mg L^{-1})

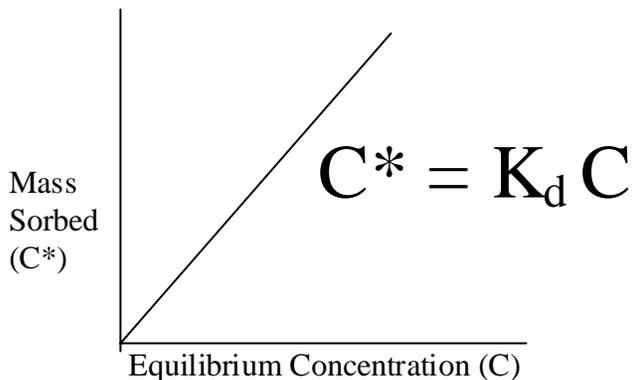
M_{solo} = massa de solo = 0,002 kg

$$A_{ds} = \frac{V_{\text{solução}} (C_0 - C_e)}{M_{\text{solo}}}$$

Isoterma de Freundlich



Isoterma Linear



Coeficiente de distribuição - K_d

DERIVAÇÃO DO COEFICIENTE K_d

$n = 1$ - linearização da isoterma

$$C^* = K_d C$$

Modelo do coeficiente de distribuição

$$K_d = C^* / C$$

K_d = coeficiente de distribuição

C^* (S) = concentração adsorvida

C = concentração de equilíbrio

Coeficiente de distribuição - K_d

Vantagens

- a. facilmente medido**
- b. conceitualmente direto**
- c. matematicamente simples**
- d. avalia propriedades de adsorção (capacidade “depuradora”)**
- e. permite comparar solos e elementos**
- f. imprescindível em modelos de previsão de risco**

Coeficiente de distribuição - K_d

Limitações

- a. maior crítica: K_d é função das condições experimentais
- b. não considera variações espaciais e temporais
- c. não considera irreversibilidade da adsorção
- d. não considera precipitação, dissolução e reações de
oxi-redução

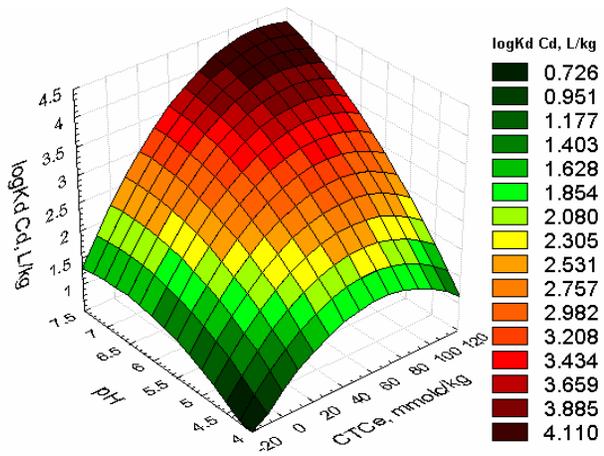
Caracterização das amostras de terra

pH	CTC _e	MO	Fe _{DCB}	Fe _{OX}	Al _{OX}	Mn _{OX}	MnO	Argila
	mmol _c kg ⁻¹	----- g kg ⁻¹ -----						
4-7	5-105	6-213	3-169	0,05-26	0-10	0-3	0-35	40-700
Mineralogia	Ct, Gb, VHE, mica, ilita, Hm, Gt							

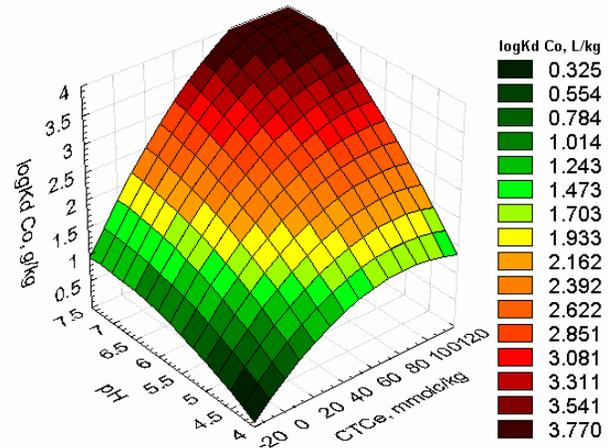
Valores de K_d

Elemento	K_d , L kg ⁻¹	$\log K_d$, L kg ⁻¹
Cd	7 - 14.339	0,8 - 4,2
Co	2 - 34.473	0,4 - 3,7
Cr	1 - 21.267	0,1 - 4,3
Cu	105 - 3.442	2,0 - 3,7
Ni	6 - 998	0,7 - 3,0
Pb	121 - 7.020	2,1 - 3,8
Zn	5 - 123.849	0,7 - 5,1

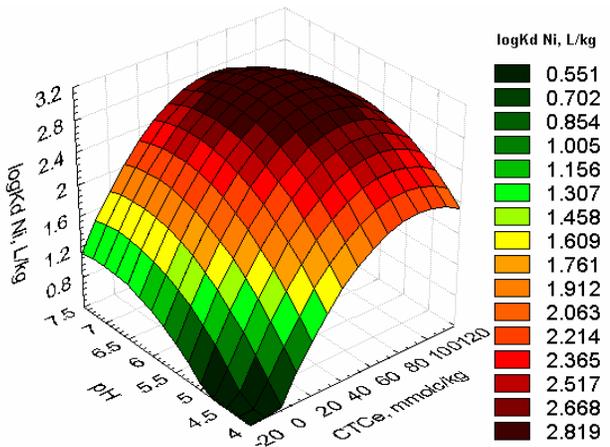
Valores paramétricos de K_d



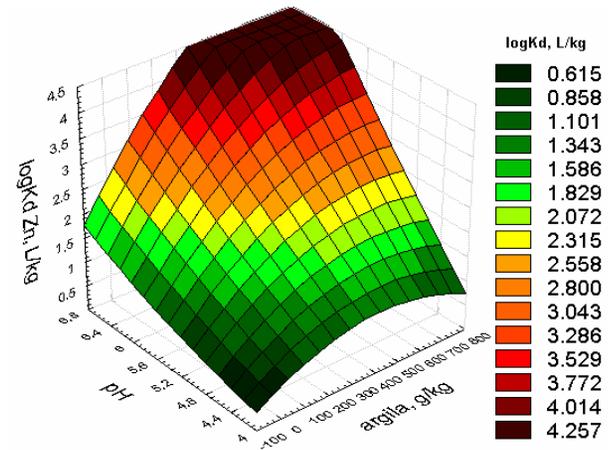
Cd
 $R^2=0,78^{***}$



Co
 $R^2=0,79^{***}$

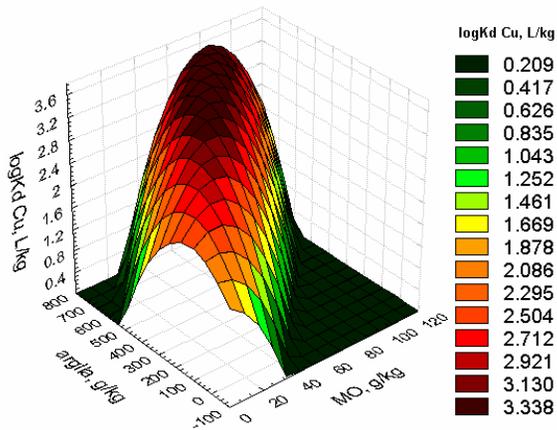


Ni
 $R^2=0,79^{***}$

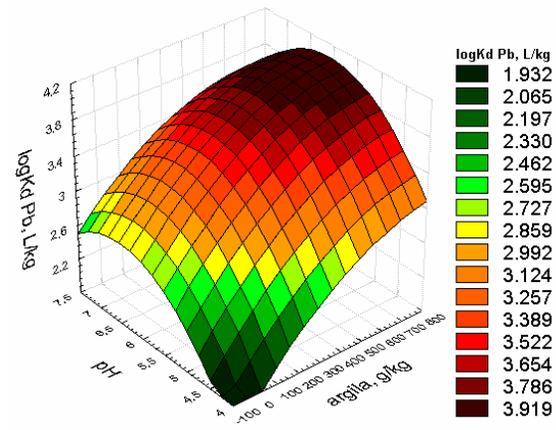


Zn
 $R^2=0,71^{***}$

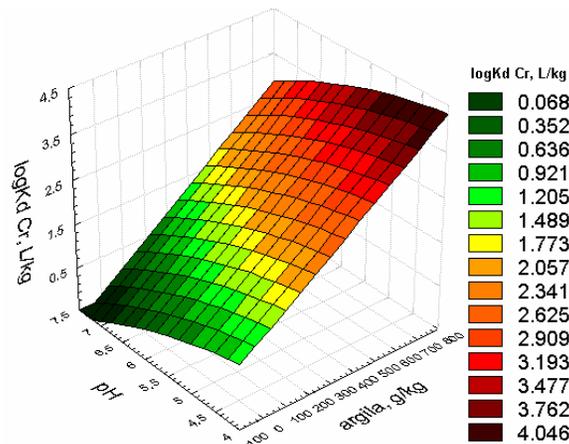
Valores paramétricos de K_d



Cu
 $R^2 = 0,63^{***}$



Pb
 $R^2 = 0,63^{***}$



Cr
 $R^2 = 0,61^{***}$

Análise de componentes principais

- Grupo I = ↑ argila, ↓ pH, ↓ CTC
- Grupo II = ↑ argila, ↑ pH, ↑ CTC ; grande influência de óxidos de Mn, principalmente sobre o K_d de Co, Ni, Pb e Zn
- Grupo III = ↓ argila ↓ pH; grupo incluiu os solos orgânicos; menores valores de K_d
- Grupo IV = metade do teor de argila do grupo III e ↑ pH; valores de K_d maiores do que grupo III; grupo IV concentrou solos com argila 2:1



Obrigado !

Email: Irfalleo@esalq.usp.br