

ADSORÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS EM ÁCIDOS HÚMICOS DE LATOSSOLO

Cláudio Pereira Jordão, Elita Duarte Costa, Walter Brune e Antonio Taranto Goulart

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - Av. P. H. Rolfs, s/nº - Cep 36570-000 - Viçosa - MG

Recebido em 20/7/92; cópia revisada em 14/5/93

The adsorption of metal pollutants (Cd and Pb) and micronutrients (Cu, Zn and Co) by humic acid suspensions has been studied. The humic acids were extracted from a soil sample collected at Araponga, State of Minas Gerais, Brazil. Metal uptake was affected by the pH of suspensions and varied from 64 % (for Cd) to 99 % (for Cu) at the pH of maximum adsorption.

Keywords: heavy metal; humic acids; adsorption.

INTRODUÇÃO

Nos ambientes aquáticos e terrestres, a poluição é causada principalmente por despejos de restos industriais, esgotos domésticos, aplicação indevida de pesticidas e herbicidas às lavouras e remanescentes de poluentes do ar que podem ser trazidos pela chuva ou vento. A presença de metais pesados no solo, em concentrações baixas, pode ser benéfica para microrganismos e plantas, porém em concentrações mais elevadas, esses metais podem tornar-se precariamente perniciosos para os organismos vivos, pela sua introdução na cadeia alimentar¹.

Os metais pesados representam um grupo de poluentes que requer um tratamento especial, pois não são degradados biologicamente ou quimicamente de forma natural, principalmente em ambientes terrestres e em sedimentos aquáticos. Ao contrário, são acumulados e podem tornar-se ainda mais nocivos quando reagem com alguns componentes dos solos e sedimentos². É fato conhecido que íons metálicos são adsorvidos pela matéria orgânica do solo³.

A matéria orgânica do solo exerce uma função nutricional importante no crescimento das plantas, como fonte de micronutrientes. As substâncias húmicas, matéria orgânica em determinado estágio de degradação, possuem grupos funcionais em sua estrutura molecular que lhes conferem excepcional reatividade para complexar metais. A habilidade complexante de ácidos húmicos e fúlvicos deve-se ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos⁴.

Ácidos húmicos, em virtude de seu estado coloidal e sua estrutura local macromolecular, retêm íons metálicos de vários modos, tais como por adsorção, atração eletrostática ou quelação^{5,6}.

A formação de complexos organometálicos depende das propriedades físico-químicas do solo, do grau de humificação da matéria orgânica e principalmente do valor pH. A migração e a acumulação de metais nos sistemas naturais aquáticos e terrestres estão associadas com a presença e natureza das substâncias húmicas.

Este trabalho visa estudar as interações dos metais cobre, cádmio, chumbo, zinco e cobalto com suspensões de ácidos húmicos extraídos de solo não adubado. Foi avaliada a adsorção destes metais por ácidos húmicos em função do pH do meio. Os metais em apreço foram escolhidos pela importância como metais-traço, ocorrência na natureza e potencial de toxicidade no meio ambiente.

MATERIAL E MÉTODOS

Aparelhagem

Para leituras de pH foi utilizado potenciômetro da Tecnow, modelo IRIS 7, digital, equipado com eletrodo combinado de vidro. A calibração do potenciômetro foi conseguida por soluções de pH 4,0 (citrato-ácido clorídrico) e pH 9,0 (ácido bórico, cloreto de potássio-hidróxido de sódio). Durante a execução dos ensaios, o potenciômetro mantinha, por via de regra, os valores da calibração inicial. Ocasionalmente, o potenciômetro foi recalibrado.

As concentrações dos elementos metálicos foram avaliadas em espectrofotômetro de absorção atômica Carl Zeiss JENA, modelo AAS 3, equipado com corretor de absorção de fundo, por aspiração direta de soluções aquosas em chama acetileno. As leituras foram feitas em triplicata.

Reagentes

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As soluções-estoque dos íons metálicos foram preparadas em concentração de 1.000 ppm. A solução extratora mista de ácidos húmicos (pH 12,6) foi preparada pela mistura de iguais volumes de soluções de NaOH 0,1 M e Na₄P₂O₇ 0,1 M. A água usada foi deionizada.

Coleta e preparação da amostra

A amostra de solo rico em matéria orgânica (latossolo vermelho-amarelo húmico) foi coletada a 25 cm de profundidade nos arredores de Araponga (MG), em região de mata, de solo virgem, não adubado. Depois de seca ao ar, a amostra foi triturada em almofariz de porcelana e peneirada, seqüencialmente em peneiras de 120 e 400 mesh.

Obtenção do extrato bruto de ácidos húmicos

Os procedimentos de extração, separação e purificação de ácidos húmicos empregados foram adaptados ao método descrito por Siqueira e colaboradores⁷: a 50 g da amostra de solo foram adicionados 400 ml da solução extratora mista, em erlenmeyer de 500 ml. Para evitar oxidação da matéria orgânica, produziu-se uma atmosfera inerte, borbulhando a suspensão com um fluxo de nitrogênio por 20 minutos, inicialmente, fazendo persistir essa atmosfera enquanto a matéria

que em pH 7 a preferência dos metais pelos sítios ativos de ligação da matéria orgânica é a seguinte: cobre (53,43%), zinco (20,48%), níquel (13,80%), cobalto (7,61%) e manganês (4,32%). Esta mesma ordem, para os metais estudados neste trabalho, foi para cobre (79%), zinco (49%) e cobalto (29%) a pH 6,5. Em contrapartida, a ordem de retenção em pH de adsorção máxima é: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ (Tabela 1); confirmando, dessa maneira, a hipótese de que os metais cobre e chumbo são mais retidos do que zinco e cádmio.

A formação de precipitados poderia interferir nas reações dos metais com os ácidos húmicos. Por isso, foram repetidos os experimentos de adsorção, na ausência de ácidos húmicos. Constatou-se que houve formação de um precipitado azulado de hidróxido cúprico a pH 9,5. Em relação aos outros elementos, cobre foi mais retido isoladamente pelos ácidos húmicos (99% a pH 8,5). Não foi observada a precipitação de hidróxido de cobre neste pH na presença de suspensão de ácidos húmicos.

A escassez de informações não permite tirar conclusões mais nítidas. Admite-se, porém, a existência de vários sítios de adsorção nos humatos, com preferências conforme a natureza do metal tanto como as forças de adsorção, tais como adsorções iônicas e pontes de hidrogênio. Ainda, o estado iônico do metal deverá participar do efeito, a exemplo, $\text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-}$.

CONCLUSÕES

Uma avaliação prévia de solos para monitoramento e delimitação de áreas disponíveis para a agricultura já é uma prática comum em países desenvolvidos. Em estudos ambientais, a análise tanto de solos como de sedimentos de leitos de rios, lagos e estuários para determinar níveis tóxicos dos elementos, principalmente metais pesados, tem sido largamente utilizada. Um metal que apresenta pouca afinidade por um solo, ou seja, a capacidade deste solo de reter o metal sendo baixa, deve constituir um problema sério de poluição para as águas vizinhas; enquanto que uma alta afinidade do metal pelo solo deve resultar em acumulação do metal nos horizontes da superfície do solo, e então, afetar potencialmente a biota terrestre.

Substâncias húmicas estão normalmente presentes em solos e sedimentos de corrente e são capazes de interagir com

poluentes metálicos. Neste trabalho foi avaliado o comportamento dos metais cobre, cádmio, chumbo, zinco e cobalto, na presença de ácidos húmicos extraídos de solo, em valores diferentes de pH.

Em pH 4,5 (o pH do solo estudado foi 4,2) a preferência de retenção dos metais pelas moléculas dos ácidos húmicos foi a seguinte: chumbo, cobre, cobalto, cádmio e zinco. O metal mais retido pelos sítios de ligação das macromoléculas foi cobre (99% a pH 8,5); concordando com resultados de estudos anteriormente citados, onde este metal apresentou níveis de retenção em torno de 90% (pH 6,0 a 6,5).

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro. À CAPES pela concessão de uma bolsa a E.D.C. no curso de Mestrado em Agroquímica do Departamento de Química da Universidade Federal de Vicosa.

REFERÊNCIAS

1. Jordão, C.P.; *Rev. Ceres*, (1990), **37**, 72.
2. Jordão, C.P.; Pereira, J.L.; Gouvea, L.C.; Pereira, J.C.; Brune, W.; *Geochim. Bras.*, (1990), **4**, 9.
3. Oliveira, S.S.; Jordão, C.P.; Brune, W.; *Ambiente-Rev. Cetesb Tecnol.*, (1992), **6**, 41.
4. Stevenson, F.J.; *Bioscience*, (1972), **22**, 643.
5. Rashid, M.A.; *Chem. Geol.*, (1974), **13**, 115.
6. Mortensen, J.L.; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, (1963), **27**, 179.
7. Siqueira, R.N.B.; Jordão, C.P.; Goulart, A.T.; Brune, W.; *Quím. Nova*, (1989), **12**, 9.
8. Griffith, S.M.; Schnitzer, M.; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, (1975), **39**, 861.
9. Dormaar, J.F.; Metche, M.; Jacquin, J.; *Soil Biol. Biochem.*, (1970), **2**, 285.
10. Khan, S.U.; *Soil Sci.*, (1971), **112**, 401.
11. Jordão, C.P.; Siqueira, R.N.B.; Goulart, A.T.; Brune, W.; *Cidnc. e Cult.*, (1990), **42**, 797.
12. MacLaren, R.G.; Williams, J.G.; Swift, R.S.; *J. Soil Sci.*, (1983), **34**, 325.
13. Guy, R.D.; Chakrabarti, C.L.; *Can. J. Chem.*, (1976), **54**, 2600.