

Força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de arsênio em latossolos brasileiros

Mari Lucia Campos⁽¹⁾, Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽²⁾, Elton Visiolli⁽²⁾, Alessandra Silveira Antunes⁽²⁾, Nilton Curi⁽²⁾, João José Marques⁽²⁾ e Marx Leandro Naves Silva⁽²⁾

⁽¹⁾Universidade do Estado de Santa Catarina, Dep. de Solos, Caixa Postal 281, CEP 88520-000 Lages, SC. E-mail: campos_ml@yahoo.com.br

⁽²⁾Universidade Federal de Lavras, Dep. de Ciência do Solo, Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras, MG. E-mail: guilherm@ufla.br, niltcuri@ufla.br, jmarques@ufla.br, marx@ufla.br, eltonvisiolli@yahoo.com.br, lessi.antunes@bol.com.br

Resumo – O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção e dessorção de arsênio, em 17 latossolos, de diferentes regiões geográficas brasileiras. A adsorção de As foi avaliada em dois valores de força iônica (15 e 150 mmol L⁻¹), duas doses de As (15 e 150 µmol L⁻¹), relação solo:solução final de 1:100 e pH 5,5. Não houve diferença nas porcentagens de adsorção, entre os valores de força iônica 15 e 150 mmol L⁻¹ (63,51 e 64,46%). A porcentagem de dessorção na dose 15 µmol L⁻¹ foi inferior a 15%, nos dois valores de força iônica, exceto para os solos LVd4 e LAd1, em que a porcentagem de dessorção foi superior a 20%.

Termos para indexação: sorção, contaminação química, poluente, elementos-traço.

Ionic strength of the equilibrium solution upon arsenic adsorption in Brazilian Oxisols

Abstract – The objective of this work was to evaluate the effect of ionic strength of the equilibrium solution on adsorption and desorption of arsenic, in 17 Oxisols of different Brazilian geographic regions. Arsenic adsorption was evaluated at two values of ionic strength (15 and 150 mmol L⁻¹), two doses of As (15 and 150 µmol L⁻¹), soil:solution ratio of 1:100 and pH 5.5. There were no differences in percentages of adsorption between the values of ionic strength 15 and 150 mmol L⁻¹ (63.51 and 64.46%). Desorption percentage at the dose 15 µmol L⁻¹ was smaller than 15% at the two values of ionic strength, except for LVd4 and LAd1, in which the desorption percentage was higher than 20%.

Index terms: sorption, chemical contamination, pollutants, trace elements.

Introdução

O arsênio foi considerado, pelo sexto ano consecutivo, a substância mais perigosa à saúde humana (United States, 2003). O arsênio é mediana a altamente tóxico para as plantas e altamente tóxico para mamíferos (McBride, 1989). A exposição humana a arsênio pode resultar em desenvolvimento de câncer de pele, de pulmão, de fígado, de bexiga, de rins e de cólon (United States, 2000; Basu et al., 2001). No solo, ele pode ser originário de fontes naturais e de fontes antropogênicas, essa última proveniente de pesticidas, herbicidas, fertilizantes, emitido durante a mineração e fundição do ouro, chumbo, cobre e níquel, produção de ferro e aço, combustão de carvão (Smith et al., 1998; Baird, 2002) e irrigação com água contaminada (Roychowdhury et al., 2002).

No Brasil, a mineração de ouro e ferro tem contribuído para a dispersão de arsênio e sua entrada na cadeia alimentar. Um exemplo disso é sua concentração de 300 µg L⁻¹ em águas superficiais – o teor máximo, indicado pela portaria 1496, da Funasa, em 2000, é de 10 µg L⁻¹ –, de 20 a 4.000 mg kg⁻¹ em sedimentos, e de até 800 mg kg⁻¹ em solos, registrados por Matschullat (2000) no Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais.

No solo, a sorção de oxiânions como o arsenato ocorre em óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e argilossilicatos (McBride, 1989). A adsorção, a dessorção e a concentração do As na solução do solo são controladas pelos seus atributos físicos, químicos e biológicos. Nos atributos químicos, os fatores que influenciam as características de sorção são o pH da solução, a composição iônica e a força iônica. Na produção agrícola, esses parâmetros

variam no tempo, em resposta às condições de manejo, climáticas, aplicações de fertilizantes, adubos orgânicos, calcário e gesso, e variam também no espaço, por causa da infiltração da água com menor força iônica que a solução do solo pelos macroporos (Jonge & Jonge, 1999).

A avaliação do efeito da mudança na força iônica no comportamento da adsorção, fornece subsídios para inferir sobre o mecanismo de adsorção. Íons que formam complexos do tipo esfera externa mostram diminuição na adsorção com o aumento da força iônica, enquanto que íons que formam complexo de esfera interna apresentam aumento ou ausência de efeito na adsorção com o aumento da força iônica (McBride, 1997, citado por Goldberg & Johnston, 2001). O aumento da força iônica resulta em aumento da adsorção do fosfato e do arsenato, quando o pH se encontra acima do ponto isoelétrico. A adsorção aumenta em razão da menor interação repulsiva entre as cargas negativas da superfície do colóide e as cargas negativas do íon, pois os íons eletrolíticos formam um escudo sobre a superfície carregada com alta concentração salina (Hiemstra & Van Riemsdijk, 1999).

As interações químicas do arsênio no ambiente, aliadas às diferenças entre as propriedades dos compostos de origem natural e antropogênica, tornam a química ambiental do arsênio complexa (Barra et al., 2000). Estudos para o entendimento das interações químicas do arsênio em solos tropicais podem auxiliar na avaliação do risco de entrada desse elemento na cadeia alimentar, e na tomada de decisão sobre quando a remediação de certas áreas contaminadas minimizaria os possíveis danos às comunidades circunvizinhas. Apesar da importância da avaliação do efeito da força iônica na adsorção de arsênio, em solos de cargas variáveis, poucos estudos foram realizados nesta área (Smith et al., 1998).

Este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da força iônica da solução de equilíbrio, sobre a adsorção de As em latossolos de diferentes regiões geográficas brasileiras.

Material e Métodos

Foram utilizadas amostras da camada superficial (0–20 cm) de 17 latossolos, localizados em áreas experimentais de diversas regiões geográficas brasileiras. A localização e a classificação dos solos estudados, bem como a metodologia e os resultados da caracterização química, física e mineralógica podem ser encontrados em Pierangeli et al. (2001) e Silva et al. (1996).

Para a realização do experimento de adsorção, foram preparadas suspensões de terra fina seca ao ar (TFSA) dos 17 latossolos, em solução salina de NaCl,

em duas concentrações: 15 mmol L⁻¹ e 150 mmol L⁻¹. A força iônica de 15 mmol L⁻¹ foi usada por ser semelhante à observada na solução de solos intemperizados. Todas as suspensões tiveram o pH ajustado a 5,5±0,2, esse ajuste foi realizado utilizando-se NaOH e HCl a 10 mmol L⁻¹. A relação solo:solução final foi de 1:100 e todas as amostras foram avaliadas em triplicata.

Depois da estabilização do pH, foram adicionadas soluções de Na₂HAsO₄·7H₂O em NaCl, para que fossem atingidas as concentrações iniciais de As de 15 e 150 µmol L⁻¹ (1,1 e 11 mg kg⁻¹, respectivamente). O tempo de contato foi de 72 horas, divididas em ciclos de 12 horas de agitação e 12 horas em repouso. Depois das 72 horas de reação, a suspensão de cada solo foi centrifugada a 8.000 rpm por 20 minutos, e o sobrenadante foi retirado para leitura.

A dessorção foi conduzida em solução de fundo (NaCl) com a mesma força iônica da adsorção (15 e 150 mmol L⁻¹). O tempo de contato e coleta das alíquotas, para a determinação da quantidade de As dessorvida, seguiu a mesma metodologia da adsorção.

A quantidade adsorvida foi calculada, aplicando-se as seguintes equações:

$$As_{ads} = \{(Ci - Ce)[(V_1 + V_2)/M_s]\}$$

$$As_{adc} = \{(Ci[(V_1 + V_2)/M_s])\} \text{ e}$$

$$\%As = (As_{ads}/As_{adc})100$$

em que As_{ads} é o arsênio adsorvido, em mg kg⁻¹ de solo; Ce é a concentração de equilíbrio depois de 72 horas, em mg L⁻¹; M_s é a massa do solo, em g; As_{adc} é o arsênio adicionado, em mg L⁻¹ de solo; Ci é a concentração inicial de As, em mg kg⁻¹; V_1 é o volume, em mL, da solução padrão de arsênio para se atingir as concentrações de 15 e 150 µmol L⁻¹; V_2 é o volume, em mL, de solução de fundo (NaCl 15 ou 150 mmol L⁻¹); e %As é a porcentagem de arsênio adsorvido pelo solo.

Além do cálculo das quantidades de As adsorvidas e dessorvidas por cada solo, foi determinado também o coeficiente de distribuição de As (K_d , em L kg⁻¹), nas diferentes amostras pela equação $K_d = As_{ads}/Ce$, porém, para melhor visualização dos valores de K_d , esses serão apresentados em base logarítmica.

A quantificação do teor de As, em todas as análises, foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, usando-se equipamento Perkin Elmer AAnalyst 800, com atomização eletrotérmica em forno de grafite. As condições de leitura utilizadas foram temperatura de pirólise de 500°C (recomendação do fabricante) e 0,003 mg de Mg na forma de Mg(NO₃)₂, como modificador químico (Niedzielski et al., 2002). A análise de variância foi feita, utilizando-se o software

SISVAR 4.3 (Ferreira, 2000). Para comparação entre médias utilizou-se o teste de Scott-Knott a 5%.

Resultados e Discussão

A porcentagem média de adsorção, nos valores de força iônica (FI) 15 e 150 mmol L⁻¹, foi de 63,51 e 64,46%, respectivamente. Além da porcentagem média não ter sido diferente ($p < 0,05$), observou-se também semelhanças entre amplitude total (88,02 e 88,65%), máximos (99,59 e 97,83%) e mínimos (11,57 e 9,18%), o que evidencia que o aumento da força iônica não proporcionou alteração significativa na porcentagem de adsorção. Esses resultados concordam com o observado em estudo de adsorção de arsenato em óxidos de Fe amorfos, por Gao & Mucci (2001) e Goldberg & Johnston (2001).

Ao se considerar o efeito do aumento da FI, em cada solo, observou-se que apenas um solo (LVd4), na concentração 15 µmol L⁻¹ de As e três solos (LVd4, LVd6 e LVef1), na concentração 150 µmol L⁻¹ de As apresentaram diferença na porcentagem de adsorção entre valores de força iônica (Tabela 1). O aumento da força iônica proporcionou, nesses solos, elevação na porcentagem adsorvida, com exceção do solo LVd4 que apresentou elevação na adsorção com o aumento da FI, na dose 15 µmol L⁻¹ de As e diminuição na dose 150 µmol L⁻¹ de As. Ressalta-se que todos os solos sofreram ajuste do valor de pH para 5,5±0,2, e que esse valor encontra-se acima do ponto de efeito salino nulo (PESN) dos solos estudados (Silva et al., 1996). O comportamento de LVd4, na maior dose de arsênio, só seria justificável em valores de pH abaixo do PESN. O aumento da força iônica resulta em aumento da adsorção do fosfato e do arsenato, quando o pH encontra-se acima do ponto isoelétrico (Hiemstra & Van Riemsdijk, 1999). A adsorção aumenta em razão da menor interação repulsiva entre as cargas negativas da superfície do colóide e as cargas negativas do íon, pois os íons eletrolíticos formam um escudo sobre a superfície carregada, em alta concentração salina. Esse efeito da força iônica sobre a adsorção, apresentado por Hiemstra & Van Riemsdijk (1999), pode explicar o aumento na adsorção nos solos LVd4 (concentração de 15 µmol L⁻¹ de As), LVd6 e LVef1.

O coeficiente de distribuição (Kd) de As, nos 17 latossolos estudados, não sofreu influência do aumento da força iônica (Tabela 1), exceto nos solos LVd2, LVd4, LVd6 e LVdf1 (concentração de 15 µmol L⁻¹ de As) e

LVd6 (concentração de 150 µmol L⁻¹ de As). Nesses solos, o aumento da força iônica resultou em aumento do Kd, o que significa que o aumento da força iônica resultou em diminuição do arsênio em solução. Como o Kd é resultado da relação do As adsorvido pela concentração na solução no equilíbrio, valor de Kd alto significa que o adsorvato possui grande afinidade com o adsorvente.

Os latossolos estudados apresentaram, nos dois valores de força iônica, porcentagem de dessorção média menor que 15%, na menor dose de arsênio adicionada (Tabela 1), com exceção dos solos LVd4 e LAd1, que revelaram porcentagem de dessorção superior a 20%, nos dois valores de força iônica. A porcentagem de

Tabela 1. Porcentagem adsorvida e dessorvida de arsênio e valor Log Kd, em amostras do horizonte A de latossolos brasileiros, em dois valores de força iônica (FI) da solução de equilíbrio (FI1, 15 mmol L⁻¹; FI2, 150 mmol L⁻¹) e duas concentrações de arsênio (15 e 150 µmol L⁻¹)⁽¹⁾.

Solo	Adsorção (%)		Dessorção (%)		Log Kd	
	FI1	FI2	FI1	FI2	FI1	FI2
15 µmol L ⁻¹ de As						
LVd1	98,2a	97,4a	0,8b	11,6a	3,7a	3,6a
LVd2	93,4a	97,8a	0,6b	6,6a	3,1b	3,7a
LVd3	84,2a	85,9a	0,9b	9,0a	2,7a	2,8a
LVd4	31,1b	43,3a	33,7a	36,0a	1,6b	1,9a
LVd5	63,3a	67,4a	9,6a	12,7a	2,2a	2,3a
LVd6	93,2a	96,6a	1,1a	3,5a	3,1b	3,5a
LVd7	91,2a	92,2a	0,6a	3,1a	3,0a	3,1a
LVd8	91,2a	93,1a	2,8b	14,8a	3,0a	3,1a
LVd9	91,1a	91,4a	1,1a	3,4a	2,9a	3,0a
LVdf1	99,6a	81,6a	0,1b	6,4a	4,4b	2,6a
LVdf2	93,4a	93,3a	2,5a	6,0a	3,1a	3,1a
LVdf3	97,8a	93,9a	0,8b	6,6a	3,6a	3,2a
LVef1	96,2a	96,0a	1,4a	6,9a	3,4a	3,5a
LAd1	46,9a	49,2a	17,8a	25,0a	1,9a	1,9a
LAd2	95,3a	96,7a	1,1a	2,3a	3,3a	3,5a
LAd3	60,1a	63,5a	12,4a	14,0a	2,2a	2,2a
LAX1	60,9a	64,0a	9,6a	16,9a	2,2a	2,2a
150 µmol L ⁻¹ de As						
LVd1	65,5a	65,7a	24,0a	13,4a	2,3a	2,3a
LVd2	60,4a	52,9a	29,3a	17,5a	2,2a	2,0a
LVd3	58,1a	52,8a	31,3a	17,6a	2,1a	2,0a
LVd4	24,7a	9,2b	79,8a	86,2a	1,5a	0,9b
LVd5	23,4a	15,3a	83,7a	59,6a	0,8a	1,2a
LVd6	35,4b	55,4a	60,1a	12,7b	1,7b	2,1a
LVd7	58,0a	59,8a	16,4b	25,8a	2,1a	2,2a
LVd8	47,3a	39,8a	33,1a	30,5a	1,9a	1,8a
LVd9	47,6a	49,9a	22,8a	32,8a	1,9a	1,9a
LVdf1	83,0a	76,9a	9,7a	6,1a	2,7a	2,5a
LVdf2	49,4a	51,8a	32,2a	19,3a	1,9a	2,0a
LVdf3	70,3a	74,5a	10,9a	9,6a	2,4a	2,5a
LVef1	37,4b	50,4a	29,2a	31,6a	1,8a	2,0a
LAd1	15,5a	15,6a	77,2a	70,0a	1,3a	1,2a
LAd2	70,3a	77,5a	8,2a	6,0a	2,7a	2,5a
LAd3	11,6a	23,6a	73,4a	48,4a	1,1a	1,4a
LAX1	14,3a	17,1a	56,7a	56,8a	1,0a	1,3a

⁽¹⁾Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

dessorção dos solos LVd4 e LAd1, aliada a seus menores teores de argila ($<350 \text{ g kg}^{-1}$) e de Fe_2O_3 ($<80 \text{ g kg}^{-1}$), podem indicar predomínio de adsorção não específica de As.

Quando a dessorção foi avaliada na maior dose de arsênio adicionada, observou-se que os valores de porcentagem dessorvida foram, em média, superiores ao da menor dose de As (15 mmol L^{-1}) e que o solo LVd6 apresentou diferença significativa na porcentagem dessorvida entre forças iônicas (Tabela 1).

A adsorção de As tem sido avaliada em sistemas puros e complexos, em vários valores de pH e força iônica, e na presença de íons competidores e, ao contrário da adsorção, quase não existem informações sobre o fenômeno de dessorção de As ou de outros oxiânions (Smith et al., 1998). Essa falta de estudos sobre dessorção de As dificulta a comparação entre os dados encontrados neste trabalho e os da literatura.

Conclusão

1. O aumento da força iônica não influencia a porcentagem de adsorção de As.

2. O aumento da força iônica, de 15 para 150 mmol L^{-1} , não influencia a dessorção de arsênio, na maioria dos latossolos estudados.

Agradecimentos

A A.O.A. Camargo e F. Lombardi Neto (IAC), R.A. Dhein (Cotrijui), J.E. Denardin (Embrapa Trigo), M. Veiga (Epagri), C. Castro Filho (Iapar), L.C. Hernani e C.H. Kurihara (Embrapa Agropecuária Oeste), M. Martins Filho e V.P. Pereira (Unesp), D.P. Santana (Embrapa Milho e Sorgo), D.V.S. Resck (Embrapa Cerrados), I.F. Silva (UFPA), J.R.C. Silva (UFCE) e T.E. Rodrigues e L.D. Costa (Embrapa Solos), pelo envio das amostras de solos.

Referências

- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 621p.
- BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J.; GUARDIA, M. de la. Especificação de arsênio: uma revisão. **Química Nova**, v.23, p.58-70, 2000.
- BASU, A.; MAHATA, J.; GUPTA, S.; GIRI, A.K. Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review. **Mutation Research**, v.488, p.171-194, 2001.
- FERREIRA, D.F. **Manual do sistema Sisvar para análises estatísticas**. Lavras: Ufla, 2000. 63p.
- GAO, Y.; MUCCI, A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0,7 M NaCl solution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.65, p.2361-2378, 2001.
- GOLDBERG, S.; JOHNSTON, C.T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.234, p.204-216, 2001.
- HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.210, p.182-193, 1999.
- JONGE, H. de; JONGE, L.W. de. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. **Chemosphere**, v.39, p.753-763, 1999.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Sciences**, v.10, p.1-56, 1989.
- MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere: a review. **Science of the Total Environment**, v.249, p.297-312, 2000.
- NIEDZIELSKI, P.; SIEPAK, M.; SIEPAK, J. Comparison of modifiers for determination of arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectrometry with atomization in graphite tube or hydride generation and in-situ preconcentration in graphite tube. **Microchemical Journal**, v.72, p.137-145, 2002.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. de. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.269-277, 2001.
- ROYCHOWDHURY, T.; UCHINO, T.; TOKUNAGA, H.; ANDO, M. Arsenic and other heavy metals in soils from an arsenic-affected area of West Bengal, India. **Chemosphere**, v.49, p.605-618, 2002.
- SILVA, M.L.N.; CURI, N.; MARQUES, J.J.G. de S. e M.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M. de. Ponto de efeito salino nulo e suas relações com propriedades mineralógicas e químicas de latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.31, p.663-671, 1996.
- SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A.M. Arsenic in the soil environment: a review. **Advances in Agronomy**, v.64, p.149-195, 1998.
- UNITED STATES. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **CERCLA priority list of hazardous substances**. Atlanta, GA: U. S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, 2003. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/clist.html>>. Acesso em: jun. 2004.
- UNITED STATES. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for arsenic**. Atlanta, GA: U. S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, 2000. 468p.

Recebido em 30 de dezembro de 2004 e aprovado em 28 de setembro de 2005