



## ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE METAIS NO SOLO E COEFICIENTES DE ISOTERMAS DE FREUNDLICH E LANGMUIR

Isabel Cristina Vinhal-Freitas<sup>1</sup>, Alírio Coromoto Daboin Maldonado<sup>1</sup>, Cleyton Batista Alvarenga<sup>2</sup>, Reginaldo Camargo<sup>1</sup>, Beno Wendling<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Uberlândia

<sup>2</sup> Universidade Federal de Viçosa

### RESUMO

O conhecimento da ocorrência, reação e movimento no solo é de muita importância para se analisar o comportamento dos minerais no sistema solo-planta. As reações têm muito a ver com a solubilidade dos minerais que os contêm e com a existência de material orgânico e inorgânico, cujos radicais e superfícies propiciam o meio adequado para o controle da disponibilidade e movimentação desses elementos na solução do solo. A maior ou menor disponibilidade dos metais é determinada pelos atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos como: teor e tipo de argila, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica, pH, entre outros. Estes atributos influenciam as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxiredução que, em conjunto, governam a formas de ocorrência dos elementos no solo. Como cada solo possui uma capacidade adsorptiva própria, o conhecimento desta capacidade oferecerá subsídios para a previsão de fitotoxicidade e da possível contaminação do lençol freático uma vez que, se essa capacidade for ultrapassada, o metal ficará potencialmente disponível para ser lixiviado. Entre os diversos modelos que descrevem a adsorção dos elementos no solo, os mais citados na literatura são aqueles propostos por Langmuir e por Freundlich. Esses modelos são facilmente aplicáveis para adsorção de quaisquer íons pelo solo e se tem mostrado adequados para estudos de adsorção de alguns metais em solos brasileiros.

**Palavras-chave:** *disponibilidade de metais, minerais no solo, isotermas.*

### ABSTRACT

The knowledge of the occurrence, reaction and movement in soil is very important to analyze the behavior of minerals in the soil-plant system. The reactions have much to do with the solubility of minerals containing them and with the existence of organic and inorganic materials, whose surfaces radicals and provide the appropriate means to control the availability and movement of these elements in soil solution. The greater or lesser availability of metals is determined by the physical, chemical and mineralogical soil such as clay content and type, cation exchange capacity, organic matter content, pH, among others. These attributes influence the reactions of adsorption / desorption, precipitation / dissolution, complexation and oxidation reduction that, together, govern the forms of occurrence of elements in soil. As each floor has an adsorptive capacity itself, knowledge of this capability will offer subsidies to predict phytotoxicity and possible groundwater contamination since, if this capacity is exceeded, the metal will be potentially available for leaching. Among the various models that describe the adsorption of elements in the soil, the most cited are those proposed by Langmuir and Freundlich. These models are easily applicable to any ions adsorption from the soil and have been shown suitable for studies of adsorption of some metals in Brazilian soils.

**Key words:** *availability of metals in soil, minerals, isotherms.*

## INTRODUÇÃO

O conhecimento da ocorrência, reação e movimento no solo é de muita importância para se analisar o comportamento dos minerais no sistema solo-planta. O termo retenção ou sorção pode e deve ser usado quando o mecanismo de remoção do soluto da solução não é conhecido (SOARES, 2004).

Adsorção significa o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (SPOSITO, 1989), este é um processo físico-químico no qual uma substância é acumulada numa interface entre fases. Quando substâncias contidas em um líquido se acumulam numa interface sólido-líquido, denomina-se adsorvato, a substância que está sendo removida da fase líquida e absorvente, a fase sólida na qual a acumulação ocorre (BOSCOV, 1997).

Esta terminologia deveria ser usada apenas para descrever a formação de complexos do soluto com os sítios de superfície, porém este termo é utilizado freqüentemente para descrever a remoção do soluto da solução independentemente do mecanismo ocorrido (BUCHTER et al., 1989). Segundo Ford et al. (2001), o termo adsorção pode ser empregado principalmente quando não se conhece o mecanismo de interação entre um íon e uma superfície sólida.

A dessorção pode ser definida como a liberação de uma substância ou material de uma interface entre uma superfície sólida e uma solução.

Embora seja o solo um controlador natural da biodisponibilidade de metais, os fatores que governam sua capacidade em retê-los são extremamente complexos, dificultando a possibilidade de se efetuar previsões acerca do comportamento desses elementos, principalmente a longo prazo (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001).

A utilização de isotermas de adsorção para estudos dos fenômenos de adsorção vem sendo utilizada há muitos anos. Elas, embora não esclareçam sobre os mecanismos químicos envolvidos na adsorção, ajudam, por correlação entre seus parâmetros e as propriedades dos solos, a descrever as características da adsorção.

## CAPACIDADE DO SOLO EM REETER ÍONS AO LONGO DO TEMPO

Diversos trabalhos concluem que a mobilidade de metais e, conseqüentemente, a biodisponibilidade de metais aplicados através de lodo de esgoto é nula ou muito baixa (WILLIAMS et al., 1987). Entretanto a capacidade do solo em reter tais elementos ao longo do tempo, considerando os níveis de ocorrência da contaminação, fatores climáticos envolvidos e taxas de degradação da carga orgânica dos diferentes resíduos contaminantes, vem sendo questionada por diferentes autores (McBRIDE, 1997). Nesse contexto, podem ser consideradas duas abordagens:

1. A teoria do platô sugere que os metais permaneceriam adsorvidos e não estariam prontamente disponíveis às plantas, pois o resíduo, mesmo sendo uma fonte de contaminação de metais, aumentaria a capacidade de retenção desses elementos pelo solo através de sua carga orgânica.

2. A teoria da bomba relógio sugere que com o tempo, após a interrupção das aplicações, a retenção dos metais pode ser prejudicada, ocorrendo liberação dos mesmos para a solução do solo. Ainda segundo essa teoria, a capacidade finita do solo para imobilizar metais pode diminuir com a degradação da matéria orgânica do lodo, aumentando, desse modo, a disponibilidade de metais às plantas. Adicionalmente, à medida que solos são acidificados por processos naturais, a solubilidade e a atividade desses metais tendem a ser incrementada.

Os seres humanos podem ser afetados de forma direta e indireta pelos metais acumulados em partes comestíveis de plantas. O efeito direto é causado pela ingestão dos vegetais contaminados e o efeito indireto dá-se através da ingestão de animais previamente contaminados ou de subprodutos preparados com estes vegetais (LAKE, 1987).

Este efeito pode ser agravado pelo fato de antes das plantas apresentarem sintomas de toxicidade estes metais podem ocorrer em concentrações superiores às permitidas para os seres humanos. Além disso, os metais possuem efeito cumulativo nos organismos e podem provocar, desta forma, intoxicações crônicas, cânceres, problemas cardíacos e respiratórios, alergias, etc. (CASSARET; DOULL'S, 1986).

Apesar de o termo metal pesado estar correlacionado geralmente com toxicidade, alguns destes elementos atendem aos critérios de essencialidade às plantas, aos animais e aos seres humanos e são denominados biogênicos, ou seja, a presença desses é essencial para o funcionamento de algumas rotas metabólicas (AGUIAR et al., 2002).

As principais fontes naturais de metais são os minerais, como sulfetos, óxidos e silicatos, entre outros, bem como as emissões vulcânicas (MATTIAZZO, 1994). Diversas fontes antropogênicas causam impacto ao ambiente, tais como: fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, incineração de resíduos urbanos e industriais e, principalmente, mineração, fundição e refinamento de petróleo (TAVARES; CARVALHO, 1992).

### **TEORES E FORMAS DE METAIS EM SOLOS**

Metais estão presentes no ambiente desde a formação do planeta e sua distribuição nos solos sob condições naturais é generalizada (SOARES, 2004). Contudo, quanto à origem, os metais presentes nos solos podem ser classificados como: litogênicos e antropogênicos, ou seja, ter origem natural, que depende do material de origem dos solos e do grau de intemperização, ou origem ligada à atividade humana, que é a principal razão do aumento nos teores de metais em solos agrícolas (ABREU et al., 2002).

Além de estarem presentes no solo em decorrência do material de origem, os metais podem ser adicionados no solo através de material orgânico (RANGEL, 2003). Apesar da possibilidade de ocorrer mobilização dos metais ao longo do perfil do solo, normalmente, os maiores teores são encontrados nos horizontes superficiais, onde ocorre maior acúmulo de matéria orgânica (MARQUES et al., 2001). Contudo, os níveis mais elevados de metais no solo têm sido observados com maior frequência nas áreas que sofreram ações antrópicas, como sucessivas adições de fertilizantes, corretivos e pesticidas; por meio de deposições atmosféricas e, principalmente, pelo uso de resíduos como escórias de siderurgia e lodos de esgoto (AMARAL SOBRINHO et al., 1997).

### **MOBILIDADE DE METAIS NO SOLO**

A dinâmica dos metais no solo é governada por uma série de reações químicas que ajudam a

determinar os riscos ambientais a eles associados. As principais preocupações em relação à adição de metais aos solos são: entrada na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola devido a efeitos fitotóxicos, acúmulo no solo, alteração da atividade microbiana e contaminação de recursos hídricos (PIRES et al., 2006). A fração solúvel em água resulta da partição do metal entre as fases sólida e líquida do solo, e sua importância resulta dela representar a quantidade prontamente biodisponível no ambiente, bem como de ser passível de movimentação em profundidade no perfil do solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1995).

A possibilidade de existirem inúmeros equilíbrios faz com que os metais ocorram no solo sob diversas formas: adsorvidos eletrostaticamente aos sítios de troca; incorporados à superfície da fase inorgânica; participando de reações de precipitação e dissolução; ligados a compostos orgânicos; na solução do solo. Destas, consideram-se como disponíveis às plantas e outros organismos, os metais em formas solúveis, dissolvidos na solução do solo, ou na forma trocável (ALLOWAY, 1995).

### **ADSORÇÃO DE METAIS EM SOLOS**

A adsorção é considerada o mais importante processo regulador da concentração de metais na solução do solo. As reações de adsorção-desorção de metais nas superfícies dos constituintes coloidais do solo são consideradas responsáveis pela concentração na solução do solo e conseqüentemente pela disponibilidade às plantas (SWIFT; McLAREN, 1991).

Os principais mecanismos envolvidos na adsorção dos metais, de acordo com Camargo et al., (2001) são: troca iônica, adsorção não específica ou de esfera externa; adsorção específica ou de esfera interna; e a complexação com o material orgânico do solo (quelação).

A adsorção não-específica ou de esfera-externa ocorre como resultado da ação de forças eletrostáticas entre cátions metálicos presentes na solução do solo e a superfície carregada com cargas negativas dos colóides. Estas interações eletrostáticas ocorrem quando um íon carregado entra no campo de influência de uma superfície sólida com carga líquida superficial de sinal contrário (FORD et al., 2001). Esse tipo de adsorção é de baixa energia, ou seja, os metais encontra-se em equilíbrio dinâmico com a solução do solo.

Ocorrência de adsorção específica ou de esfera interna se deve a elevada afinidade existente entre a superfície adsorvente e os cátions livres em solução. Neste tipo de adsorção os íons penetram na estrutura do átomo e ligam-se por meio de ligações covalentes ou iônicas com os grupos O e OH da superfície do solo. Este mecanismo de adsorção explica a razão pelo qual o solo adsorve determinados íons em concentrações superiores à capacidade de troca catiônica – CTC (YONG et al., 1992).

Os principais fatores que interferem nessa afinidade são a relação entre a valência e o raio iônico do cátion e a polaridade do cátion quando submetido a um campo elétrico.

Os principais tipos de ligações químicas envolvidas entre os átomos na adsorção específica são: covalente, onde ocorre o compartilhamento de elétrons de ambas as espécies iônicas envolvidas; e covalente-coordenada, onde o compartilhamento ocorre somente por uma das espécies iônicas envolvidas (YONG et al., 1992).

A maioria dos estudos de adsorção de metais com componentes do solo, como óxido de ferro, considera apenas tempos de reação relativamente curtos, de poucas horas (BENJAMIM; LECKIE, 1981). No entanto, como demonstrado por Bruemmer et al. (1988), a adsorção de metais pode continuar aumentando mesmo após várias semanas de reação. Com o passar do tempo, maior quantidade do metal é mobilizada. Para McKenzie (1980) isto é devido ao envelhecimento ou cristalização dos produtos de reação. Os autores também observaram que o contínuo aumento da quantidade adsorvida com a elevação do tempo de reação resultou na diminuição do pH, ou seja, valor de pH onde se tem 50% da adsorção máxima.

## DESSORÇÃO DE METAIS

A concentração de metais na solução do solo é governada pelos processos de adsorção, dessorção, precipitação e dissolução, controlados principalmente pela acidez e pelo potencial redox do solo (MOREIRA, 2004).

A disponibilidade de metais nos solos para as plantas depende da sua dessorção na superfície dos materiais coloidais do solo para a solução (CASAGRANDE et al., 2004). Bolt et al. (1986) afirmaram que o conhecimento do processo de dessorção de metais no solo é tão importante

quanto o conhecimento dos mecanismos de adsorção.

Comparativamente aos estudos de adsorção (ZHU; ALVA, 1993), pode-se afirmar que pouco tem sido feito quanto à dessorção de metais, havendo dificuldades metodológicas para sua execução. Embora os estudos de adsorção de metais em solos sob condições tropicais sejam relativamente abundantes, poucos têm examinado o processo da dessorção (HOGG et al., 1993). Isto é contraditório porque em situações de deficiência de nutrientes é o processo de dessorção que controla a quantidade e a taxa da liberação dos elementos para a planta (BOLT et al., 1986).

Segundo Gao et al. (2003), a dessorção de metais depende do teor livre do elemento na solução do solo, do pH do solo, da temperatura, da quantidade do elemento adicionado e do tempo de contato entre o solo e a solução. McBride (1989) relata que o abaixamento do pH favorece a dessorção de metais, pois os íons H<sup>+</sup> podem deslocar parte dos metais adsorvidos em forma não trocável.

Nos estudos de troca iônica, a forma do íon é idêntica na adsorção e na dessorção, entretanto, o processo de dessorção, pode ser afetado pela histerese (EVANGELOU, 1998). Os metais ligados à matéria orgânica são rapidamente adsorvidos, enquanto na dessorção ocorre de modo mais lento (YIN et al., 2001).

Assim, a liberação tende a ser lenta e/ou incompleta, em razão da histerese, pois os complexos de esfera interna requerem energia de ativação grande para o processo de dessorção (McBRIDE, 1989).

O efeito da histerese é afetado pela duração do período de equilíbrio (EVANGELOU, 1998). A histerese é explicada porque segundo a dessorção de um contaminante é mais difícil de levar a cabo e procede em menor medida que a etapa da adsorção, isto é há um certo grau de irreversibilidade (fall et al, 2000),.

ALEXANDER (1995 ) diz que com maiores conteúdos de matéria orgânica no solo e maior hidrofobicidade da substancia maior será a adsorção do adsorbente orgânico e maior a retenção na matriz sólida, enquanto que a dessorção pode ser insignificante, então a histereses significa que dado dois processos físicos inversos no mesmo sistema ( adsorção-dessorção), os processos seguem diferentes rotas em espaço físico de coordenadas, se a histerese é nula ambas rotas podem coincidir.

## INTERAÇÃO pH E METAIS

A principal variável investigada em estudos de adsorção é o pH e isso se deve ao efeito significativo do mesmo sobre a fração do metal adicionado que é adsorvido (JENNE, 1998). O pH é o principal fator que governa as reações de adsorção de metais por colóides orgânicos e inorgânicos do solo (UREN, 1992).

A adsorção é acompanhada de liberação de prótons, sendo estes considerados os maiores competidores pelos sítios de adsorção (FARRAW et al., apud MAGUIRRE et al., 1981). A entrada de um cátion divalente no sítio corresponde à saída de 1 ou 2 íons H<sup>+</sup>, o que diminui o pH. Muitas das argilas estudadas por Maguirre et al. (1981), apresentaram pouca capacidade adsorptiva em pH 4,0. Portanto, quanto menor o pH, menor será a capacidade de retenção de metais.

## INTERAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA COM METAIS

A matéria orgânica (MO) é uma componente chave na qualidade dos sistemas agrícolas em razão de seu conteúdo e sua qualidade serem os mais importantes fatores que mantêm a fertilidade dos solos e a sustentabilidade dos agroecossistemas (REEVES, 1997).

Em solos altamente intemperizados das regiões tropicais e subtropicais, a MO exerce papel importante no fornecimento de nutrientes às culturas, na retenção de cátions, na complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, na estabilidade da estrutura, na infiltração e retenção de água, na aeração e na atividade e diversidade microbiana (STEVENSON, 1994).

Segundo Cantarella et al. (1992), os teores de metais no solo aumentam com o aumento da matéria orgânica, sendo os teores máximos encontrados em solos contendo 50 a 150 g dm<sup>-3</sup> de MO. Acima de 150 g dm<sup>-3</sup> de MO há uma tendência de decréscimo até atingir valores mínimos em solos orgânicos. Este decréscimo pode ser explicado pelo fato de compostos minerais serem a fonte primária de micronutrientes no solo e, com o aumento de matéria orgânica, a proporção de metais ligados a esta fração torna-se menor, devido ao decréscimo simultâneo da densidade do solo.

Em algumas situações, a aplicação de grandes quantidades de resíduos orgânicos com relação C/N alta pode provocar uma diminuição na disponibilidade de metais. Uma das possíveis razões

é a imobilização dos elementos pela microflora do solo, durante o processo de decomposição dos resíduos incorporados (STEVENSON, 1991).

## INTERAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO COM OS METAIS

Ocorrendo sob concentrações relevantes nos solos, os óxidos de Fe e Al são de elevada importância para a adsorção e apresentam afinidades distintas quanto à adsorção de metais. Além do mais, as ligações formadas entre os metais e as superfícies dos óxidos são altamente dependentes de pH (BIBAK, 1994).

Solos com teores semelhantes de óxidos de ferro podem diferir apreciavelmente quanto à capacidade de reter metais, dependendo da natureza desses óxidos (HARTER, 1979). Conforme Silveira et al. (1999), em solos muito intemperizados, com predominância de mineralogia oxidica na fração argila, os óxidos e hidróxidos de Fe e Al, mesmo em baixas concentrações influenciam significativamente a adsorção de metais, devido a acentuada afinidade destes pela superfície reativa dos óxidos.

Em estudos de adsorção de longa duração, foi observado que a adsorção de metais por óxidos de Fe e Al, acontecia em duas etapas: uma rápida, na superfície de troca ou adsorção e outra representada por um processo lento e contínuo de adsorção. A adsorção lenta foi caracterizada como:

- Substituição por um íon da matriz;
- Passagem do íon para a fase sólida, através de um processo ativo (cristalização);
- Difusão dos íons nos micropóros (BACKES et al., 1995).

## APLICAÇÃO DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH NAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A maior ou menor disponibilidade dos metais pesados é determinada pelos atributos do solo, como teor de argila, pH, CTC, teor de MO, entre outros (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001). Além desses fatores, a adsorção de íons metálicos varia com a concentração e o tipo de íon metálico (JORDÃO et al., 2000).

Uma das maneiras de se estudar o fenômeno de adsorção é a partir do uso de isotermas de adsorção, como as de Langmuir e Freundlich (CUNHA, 1989). Há duas razões para se

utilizar modelos que descrevem a adsorção em solos.

A primeira é possibilitar a expressão matemática de alguma propriedade do solo e, a segunda, é que permite conhecer melhor a natureza dos processos de adsorção (BARROW, 1978). As isotermas de adsorção são muito usadas nos estudos das interações entre íons metálicos - solo e íons metálicos – sedimento (JORDÃO et al., 2000).

Nesse caso, a isoterma de Langmuir é de particular utilidade, pois fornece a capacidade máxima de adsorção (b) do metal pelo solo ou pelo sedimento, e o coeficiente (KL) relacionado à energia de ligação desse íon em tais substratos (SHUMAN, 1988).

Na ausência de evidências consistentes sobre a natureza dos mecanismos de adsorção, os coeficientes KF e n fornecidos pela equação exponencial de Freundlich são considerados os melhores parâmetros descritivos (BUCHTER et al., 1989). Variações nos valores de n da isoterma de Freundlich mostram que os elementos foram adsorvidos sob diferentes níveis de energia (BUTCHER et al., 1989; SOARES, 2004).

O ajuste não linear das equações de Langmuir e Freundlich, seguindo a metodologia dos “mínimos quadrados”, tem por objetivo minimizar a soma dos quadrados dos desvios entre os valores estimados pela equação e os experimentais (WHELAN, 1998).

Este método vem sendo recomendado há alguns anos, porque a linearização das equações induz a erros na análise de regressão e subsequente erro na estimativa dos parâmetros dos modelos (HARTER, 1984).

Segundo Harter (1984) a linearização das equações é inadequada, pois reduz a variabilidade e sempre produz um coeficiente de correlação significativo, podendo acarretar um erro de até 50% ou mais na estimativa de adsorção máxima em estudos envolvendo baixas concentrações.

Cunha et al. (1994) testaram as isotermas de Freundlich, de Langmuir e de Temkin na descrição da adsorção de Zn por oxissolos, alfissolos e ultissolos, e verificaram que a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos resultados experimentais.

Para esses autores, a utilização de elevadas concentrações de Zn na solução inicial talvez permitisse o ajuste a equação de Langmuir, e a estimativa da adsorção máxima. Neste caso mesmo

que a adsorção de Zn fosse subestimada, o aspecto qualitativo dessa estimativa permitiria a comparação entre solos de mineralogia similar.

Kendorff e Schnitzer (1980), comprovaram que conforme o pH aumenta, cargas negativas da matéria orgânica são liberadas e se tornam disponíveis para a adsorção de Ni. Mellis et al. (2004) observaram alta correlação entre pH, MO e adsorção de Ni..

Apesar da MO ser extremamente importante para a retenção de metais nos solo, não se observaram correlações entre a MO e a adsorção de Cd, Ni e Zn. Vários trabalhos não tem evidenciado correlações significativas entre a MO e a adsorção de metais pesados (PIERANGELI et al., 2005).

A matéria orgânica do solo também desempenha importante papel na retenção do cobre (SAUVÉ et al.; 2000). O alto grau de seletividade entre ela e o Cu se deve à formação de complexos de esfera interna resultantes da adsorção específica. Nascimento et al. (2004) estudaram a adsorção de Cu em seis Latos solos e obtiveram boa correlação da CTC efetiva e do teor de MO com o parâmetro de adsorção máxima da equação de Langmuir..

A adsorção é o processo pela qual um átomo ou uma molécula de substância se adere na superfície de um sólido ou na interface entre dois fluidos, a adsorção é um fenômeno essencialmente bidimensional em oposição a absorção que é tridimensional.

A adsorção é um meio para neutralizar ou satisfazer as forças de atração que existem em uma superfície ou interface e que são produzidas pela descontinuidade na natureza da estrutura, em consequência a adsorção produz uma diminuição da energia livre interface ( tensão ao tratar de uma interface fluido-fluido)

Segundo varaldo et all (2002) as isotermas de adsorção e desorção cumprem um papel fundamental no transporte e disponibilidade de contaminantes em solos e sedimentos ( shelbaum et al,1999) .

Os fenômenos de adsorção e desorção são a base para medir, desenhar e operar outros processos de interes ambiental, tais como a remoção de compostos tóxicos e matéria orgânica recalcitrante de efluentes líquidos e gasosos em torres com recheio de carvão ativado.

É fato conhecido que a descontaminação de solos e sedimentos depende principalmente do

processo de desorção (Campos Velarde et al, 1997). Ao observar ou estudar a descrição matemática da adsorção dos contaminantes orgânicos dos solos e sedimentos, a maioria destes fenômenos ajustasse com a isoterma linear ( Eq 1; Ditoro e Horzempa, 1982), o modelo Potencial de Freundlich ( Eq 2; Sawyer e Mccarty, 1978), ou a isoterma hiperbólica ou de Langmuir ( Eq 3 ; Sawwyer e Mccarty, 1978) . Veja as equações a seguir:

$$q = K_1 C \quad (1); \quad q = K_f C^{1/n} \quad (2); \quad q = q_{\max} \cdot bC / (1 + bC) \quad (3)$$

veja as unidades das equações :

q - Concentração do adsorbato na fase sólida ao equilíbrio, em Kg/Kg ;

C - Concentração do adsorbato na fase do fluido, em Kg/m<sup>3</sup>;

K<sub>1</sub> - Coeficiente de Adsorção Linear, em m<sup>3</sup>/Kg ;

K<sub>f</sub> - Coeficiente de adsorção não linear ;

n - expoente inverso relacionado a concavidade da isoterma, adimensional ;

q<sub>max</sub> - Capacidade máxima da adsorção, em Kg/Kg ;

b - Coeficiente relacionado ao crescimento da curva, em m<sup>3</sup>/Kg.

A adsorção ocorre na superfície do corpo e a adsorção tem lugar em todo o volume do corpo, a substância em cuja superfície ocorre a adsorção chama-se adsorbente e a substância extraída do volume da fase adsorbato, o adsorbente extrai tanto mais substância do volume da fase, quanto mais desenvolvida seja sua superfície, a superfície que corresponde a 1 g de adsorbente chama-se superfície específica

A EPA (1992) considera a adsorção química uma ligação química real, geralmente covalente, entre uma molécula e átomos superficiais, em que a molécula pode perder sua identidade quando os átomos são rearranjados, formando novos compostos.

Segundo Drever (1997), para se entender o movimento dos metais pesados nos solos e na água subterrânea, é preciso ser capaz de modelar quantitativamente os processos de adsorção. A equação (ou representação gráfica) que relaciona a concentração de espécies adsorvidas nos sólidos e a concentração na solução é geralmente referida como isoterma. A maneira mais comum de quantificar geoquimicamente esse processo é dada pelo coeficiente de distribuição K<sub>d</sub> ou pela função de distribuição K<sub>f</sub>. Este coeficiente também atua

como um indicador da mobilidade de um poluente num fluxo subsuperficial (Freeze e Cherry, 1979).

O coeficiente de distribuição, K<sub>d</sub>, é um dos parâmetros mais importantes usados para estimar a migração de contaminantes presentes em soluções aquosas em contato com sólidos (USEPA, 1999a).

## INFLUENCIA DA LINEARIDADE NOS MODELOS DE ADSORÇÃO

### *Modelo de adsorção linear*

Segundo LEITE (2000) pode ser adotado para condições em que o meio está saturado de constituintes não polares, tendo uma concentração do soluto baixa, ou seja menor que a metade de seu limite de solubilidade

Para uma relação linear a inclinação da reta é representada pelo K<sub>1</sub> ou seja a razão entre a massa do contaminante adsorvido pelo solo (massa de soluto por volume unitário do solo seco) e sua concentração na solução solo (massa de soluto por volume unitário de solução), este método pode ser utilizado para solos orgânicos hidrófobos, o valor de K<sub>1</sub> pode variar dependendo do contaminante e do material subsuperficial, ensaios tem mostrado que quanto maior o conteúdo de MO no meio maior é o potencial de adsorção, então a adsorção pode ser caracterizada para muitos solos através de do conteúdo orgânico

### *Adsorção em condições não ideais*

Existe muitas condições em que a adsorção não segue o padrão ideal, quando a taxa de adsorção é lenta transformando-se em um agente limitante do processo, não havendo por tanto equilíbrio; nestes casos a adsorção segue um modelo cinético de segunda ordem, por tanto não linear e particularmente útil para altas concentrações de soluto. A adsorção não linear é observada com frequência no seguinte exemplo: Adsorção de tricloroetileno (TCE) em sedimentos glaciais, o K<sub>1</sub> decresceu de 110 para 1, a menos de 10 para 4 PPM, por tanto pode-se aplicar os modelos de Langmuir ou Freundlich, sendo esta última mais utilizada.

Quando a relação entre a concentração adsorvida e a concentração do poluente na solução não for linear, a correlação é dada por uma função de distribuição K<sub>f</sub>., veja equações já citadas, para a equação de Freundlich o coeficiente n é uma

constante e geralmente menor que 1, o expoente  $n < 1$  faz com que a curva se torne menos íngreme para maiores concentrações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. e ALVAREZ, V., V.H. Tópicos em Ciências do Solo, Viçosa, v.2, p.645-629, 2002.
2. AGUIAR, M.R.M.P. de; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por Aluminossilicatos. Química Nova, São Paulo, v. 25, n 6b, p. 1145-1154, 2002.
3. ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soil. In: ALLOWAY, B.J. (org.). Heavy metals in soils. New York: John Wiley, 1995. p.29-39.
4. AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v.21, p.9-16, 1997.
5. BACKES, C.A.; McLAREN, R.G.; RATE, A.W.; SWIFT, R.S. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 59, p. 778-785, 1995.
6. BARROW, N. J. The description of phosphate adsorption curves. Journal of Soil Science, London, v. 29, p. 447-462, 1978.
7. BIBAK, A. Cobalt, copper and manganese adsorption by aluminum and iron oxides and humic acid. Communications in Soil Science and Plant Analysis, New York, v. 25, p. 3229-3239, 1994.
8. BOLT, G.H., DE BOODT, M.F., HAYES, M.H.B.; MCBRIDE, M.B. Interactions at the Soil Colloid - Soil solution interface. State University of Ghent, Ghent. 1986, p. 278-292.
9. BRUEMMER, G.W.; GERTH, J.; TILLER, G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. Journal of Soil Science, London, n. 39, p. 37-52, 1988.
10. BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B.; AMACHER, M.C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I.K.; SELIM, H.M. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. Soil Science, New Brunswick, v. 148, n. 5, p. 370-379, 1989.
11. CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de (Ed.) Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POTAFOS, 2001. cap.5, p. 89-124.
12. CANTARELLA, H.; ABREU, C.A.; BERTON, R.S. Fornecimento de nutrientes pela matéria orgânica. In: GUERRINI, I.A. (Ed.) Encontro sobre matéria orgânica do solo: problemas e soluções. Botucatu: Faculdade de Ciências Agrônômicas, 1992. p. 63-122.
13. CASAGRANDE, J.C.; JORDÃO, C.B.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Copper desorption in a variable electrical charge soil. Scientia Agricola, Piracicaba, v. 61, n. 2, p. 196-202, 2004.
14. CASSARET, A.; DOULL'S, D. Toxicology (the basic science of poison). 3 ed. New York: McMillan, 1986. 820p.



14. CUNHA, R.C. de A. Retenção e movimento de zinco em solos do Estado de São Paulo. 1989. 115 p. (Mestrado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas)- Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1989.
16. CUNHA, R.C. de A.; CAMARGO, O.A.; KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 18, p. 15-20, 1994.
17. EVANGELOU, V.P. Environmental Soil and Water Chemistry: principles and applications. New York: 221-223 p. 1998.
18. FORD, R.G.; SCHINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. Advances in Agronomy, New York, v. 74, p. 41-62, 2001.
19. GAO, Y. Z.; HE, J.; LING, W.; HU, H.; LIU, F. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. Environment International, New York, v. 29, n. 5, p. 613-618, 2003.
20. HARTER, R. Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. Soil Science of America Journal, Madison, v. 48, p. 749-752, 1984.
21. HARTER, R.D. Adsorption of copper and lead by Ap and B2 horizons of several northeastern United States soils. Soil Science Society America Journal, Madison, v.43, p.679-683, 1979.
22. HOOG, D. S.; McLAREN, R. G.; SWIFT, R. S. Desorption of copper from some New Zealand soils. Soil Science Society of American Journal, Madison, v. 57, p. 361-366, 1993.
23. JENNE, E.A. Adsorption of metals by geomeia: Data analysis, models, controlling factors, and related issues. In: JENNE, E.A. (Ed.) Adsorption of metals by geomeia: variables, mechanisms, and model applications. San Diego: Academic Press, 1998, cap.1, p.1-73.
24. JORDÃO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J.L.; BELLATO, C.R. Adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> em Latossolo Vermelho-Amarelo húmico. Química Nova, São Paulo, v.23, n.1, p.5-11, 2000.
25. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Florida: CRC Press, 1992.
26. KERNDORFF H., SCHNITZER M. Sorption of metals om humic acids. Geochimica et Cosmochimica Acta. New York, v. 44, p. 1701- 1708, 1980.
27. LAKE, D.J. Sludge disposal to land. In: LESTER, J.N. (Ed.) Heavy metals in wasterwater na sludge treatment process: Treatment and disposal. Flórida: CRC Press, 1987. v.2. p.92-124.
28. LEITE, C.B; CONTAMINACION DE AGUA Y SUELOS, IPT, II curso internacional de aspectos geológicos de proteccion ambiental, cap XIII, SP, 2000, p. 15.
29. MAGUIRRE, M.; SLAVECK, J.; VIMPANY, I.; HIGGINSON, F.R.; PICKERING, W.F. Influence of pH on Copper and Zinc Uptake by Soil Clays. Australian Journal of Soil Research, Melbourne, v.19, p.217-229, 1981.
30. MARQUES. M.O.; MELO, W.J.; WANDERLEY, J.M. de; MARQUES, T.A. Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M.T et al. (Eds.). Biossólidos na agricultura. São Paulo: SABESP, 2001. p. 365-403.
31. MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH. 1994. 197p. (Tese de Livre Docência)

Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

32. McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Soil Science*, New Brunswick, v. 10, p. 1-56, 1989.

33. McBRIDE, M.B.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J.J.; SAUVÉ, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients, in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*, New Brunswick, v. 162, n. 7, p. 487-500, 1997.

34. MCKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne, v. 18, p. 61-73, 1980.

35. MELLIS, E.V.; CRUZ, M.C.P.; CASAGRANDE, J.C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter and iron oxides. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v. 61, n. 2, p. 190-195, 2004.

36. MOREIRA, C.S. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. 2004. 108p. Dissertação (Mestrado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas)- Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

37. NASCIMENTO, C. W. A.; BARROS, D.A.S.; MELO, E.E.C. Soil chemical alterations and growth of maize and bean plants after sewage sludge application. *Revista Brasileira de Ciência de Solo*, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 385-392, 2004.

38. NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.28, n.6, p.965-971, 2004.

39. OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-

de-açúcar. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v.58, n.4, p.807-812, 2001.

40. PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; DE LIMA, J. M. ; COSTA , E.T.S. Effect of pH on cadmium adsorption and desorption in Brazilian Oxisols. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 361-367, 2005.

41. PIRES, A. M. M, ANDRADE, C. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: SPADOTTO, C., RIBEIRO, W. (Ed). *Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria*. Botucatu: FEPAP, 2006. p.205-232.

42. RANGEL, O.J.P.; SILVA, C.A.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C.W. Acúmulo de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo Vermelho adubado com fontes de lodo de esgoto e cultivado com milho. *Ciência Agrotécnica*, Lavras, v. 28, n. 1, p. 15-23, 2004.

43. REEVES, D.W. The list of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. *Soil e Tillage Research*, Amsterdam, v. 43, p.131– 167, 1997.

44. SHUMAN, L.M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Science*, New Brunswick, v. 146, p. 192-198, 1988.

45. SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J.C. Energia livre da reação de adsorção de cobre em latossolos ácidos. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v. 56, p. 1117-1122, 1999.

46. SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical soils. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, Curitiba, v.46, n.4, p.529-536, 2003.

47. SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. *Communications in Soil Science and Plant*

- Analysis, Philadelphia, v.33, n.19-20, p.3581- 3592, 2002.
48. SOARES J.P., SOUZA J.A de, CAVALHEIRO E.T.G. Caracterização das amostras comerciais de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da influência do pH e do tempo na adsorção de Co (II), Zn (II) e Cu (II). *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 1, p.5-9, 2004.
49. SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1989. 234p.
50. STEVENSON, F.J. Humus chemistry. Genesis, Compostion, Reactions. 2 nd ed. New York: John Wiley, 1994. 496p.
51. STEVENSON, F.J. Organic matter-micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAM, L.M.; WELCH, R. M. (Eds.) Micronutrients in agriculture. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p.145-186.
52. SWIFT, R.S.; R.G. McLAREN. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In BOLT,G.H.; DE BOODT, M.F.; HAYES, M.H.B.; McBRIDE, M.B. (Ed.). Kluwer Academic Publ., Dordrecht, the Netherlands: Interactions at the soil colloid-soil solution interface. 1991. cap. 9, p. 257-292.
53. TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, São Paulo, v. 15, p. 147-153, 1992.
54. UREN, N.C. Forms, reactions and availability of nickel in soils. *Advances in Agronomy*, New York, v. 48, p. 141-203, 1992.
55. VARALDO et al. Irreversibilidad em el comportamiento adsorptivo y desorptivo de contaminantes em suelos y sedimentos; evaluacion cuantitativa por medio de un coeficiente de histeresis diferencial, editora interciencia, CARACAS, 2002. p.180-185.
56. WILLIAMS, D.E.; VLAMIS, J.; PUKITE, A.H.; COREY, J.E. Metal movement in sludgeamended soils: a nine-year study. *Soil Science*, New Brunswick, v. 143, p. 124-131, 1987.
57. YIN, Y.; IMPELLITTERI, C. A.; YOU, S.J.; ALLEN, H.E. The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *The Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 287, p. 107-119, 2002.
58. YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. Principles of contaminant transport in soils. Amsterdam: Elsevier, 1992. 342p.
59. ZHU, B.; ALVA, A.K. Differential adsorption of trace metal by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strenght. *Soil Science*, New Brunswick, v. 155, n. 1, p. 61-66, 1993.