

# COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO ( $K_d$ ) DE COBRE, POTÁSSIO E CLORETO EM SOLOS RESIDUAIS DO SUBGRUPO ITARARÉ NO ESTADO DE SÃO PAULO

Juliana Broggio Basso<sup>1</sup>; Chang Hung Kiang<sup>2</sup>

**RESUMO** – Foram determinados os coeficientes de distribuição ( $K_d$ ) de cobre, potássio e cloreto em amostras de solos residuais, um arenoso e outro argiloso, pertencentes ao Subgrupo Itararé (Bacia do Paraná), no estado de São Paulo. Este parâmetro foi obtido por meio de ensaios de equilíbrio em lote com soluções inorgânicas de KCl e CuCl<sub>2</sub>, de concentrações entre 30 mg.L<sup>-1</sup> a 1000 mg.L<sup>-1</sup> de K<sup>+</sup> e Cu<sup>2+</sup>. Isotermas de sorção de Langmuir e de Freundlich foram ajustadas aos pontos experimentais e calculados os parâmetros de adsorção e os valores de  $K_d$  para cada isoterma. Os resultados mostraram que o solo argiloso apresentou maior capacidade sorciva que o arenoso e a sequência de retenção predominante foi Cu<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>. As isotermas de sorção, as características físico-químicas e a composição mineralógica indicaram boa capacidade de atenuação dos íons Cu<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> pelos solos do Subgrupo Itararé.

**PALAVRAS - CHAVE** – Ensaios de Equilíbrio em Lote, Contaminação de Água Subterrânea, Solos Tropicais.

**ABSTRACT** – Distribution coefficients ( $K_d$ ) of copper, potassium and chloride in residual sandy and clay-rich were determined for soil samples of the Itararé Subgroup (Parana Basin), in State of Sao Paulo. These parameters were determined from batch experiments using inorganic solutions of KCl and CuCl<sub>2</sub>, with concentrations ranging from 30 mg.L<sup>-1</sup> to 1000 mg.L<sup>-1</sup> of K<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. Langmuir and Freundlich sorption isotherms were fitted to the experimental data; and adsorption parameters and  $K_d$  values were calculated for each isotherm. Results showed higher sorption capacity for clay rich soil than for sandy soil and a progressive retention for Cu<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup>. Sorption isotherms, physical-chemical properties and mineralogical composition indicate good attenuation capacity of Cu<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> for Itarare Subgroup soils.

**KEYWORDS** – Batch Equilibrium Test, Groundwater Contamination, Tropical Soils.

<sup>1</sup>FUNDUNESP (Fundação para o Desenvolvimento da Unesp)/LEBAC (Laboratório de Estudos de Bacias), Av. 24A, nº1515, Rio Claro, SP, CEP: 13506-900, (19) 35325119, julibb@rc.unesp.br

<sup>2</sup>UNESP (Universidade Estadual Paulista) – LEBAC (Laboratório de Estudos de Bacias), Av. 24A, nº1515, Rio Claro, SP, CEP: 13506-900, (19) 35325119, chang@rc.unesp.br

## 1 - INTRODUÇÃO

O Subgrupo Itararé apresenta significativa extensão territorial ( $1,48 \times 10^4 \text{ km}^2$ ) no estado de São Paulo, onde está situado sob importante pólo agroindustrial. Constitui importante aquífero nessas áreas, sendo utilizado como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Diante da possibilidade de exposição a diferentes contaminantes e da vulnerabilidade deste aquífero, este trabalho teve por objetivo determinar a capacidade sorciva em dois tipos de solos residuais, um arenoso e outro argiloso. Para tanto, foram realizados ensaios de equilíbrio em lote, com adequação pelos modelos de Langmuir e Freundlich e obtenção de  $K_d$  para os íons  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ .

## 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras deformadas de solos arenoso e argiloso foram coletadas nos municípios de Mogi Mirim e Capivari, respectivamente; para essas amostras foram feitas determinações físicas, físico-químicas e mineralógicas da fração silte/argila.

Para a construção das isotermas de sorção de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  seguiu-se a norma EPA (U. S. Environmental Protection Agency), de autoria de Roy et al. [1].

Foram executados os seguintes testes antes da realização do ensaio de equilíbrio em lote: determinação da razão solo:solução (testou-se uma série de razões entre 1:2 e 1:500 em quantidade de massa de solo seco, dividido por um volume de solução, fixo durante 24 horas) e tempo de equilíbrio (tempo mínimo para estabilização química da solução-solo em 1 h, 24 h, 48 h e 72 h).

O ensaio de equilíbrio baseou-se na razão solo:solução constante e nas variações das concentrações crescentes de  $\text{K}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $60 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $600 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $800 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , na forma de solução de  $\text{KCl}$  e  $\text{CuCl}_2$ . No ensaio usou-se um agitador rotativo e velocidade de 40 rpm, e a temperatura foi controlada em local climatizado, com valores entre  $21 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . As amostras líquidas provenientes da separação das fases, foram filtradas (papel quantitativo  $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ ) e em seguida analisadas quanto às concentrações de  $\text{K}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  e o  $\text{Cl}^-$ , por espectrofotometria de absorção atômica, ICP-AES e titulação volumétrica de precipitação (altas concentrações) ou cromatografia iônica (baixas concentrações), respectivamente. A quantidade de soluto adsorvida pela parte sólida do solo (S) foi determinada pela diferença entre a concentração inicial do soluto da solução ( $C_0$ ) e a concentração de

equilíbrio físico-químico ( $C_e$ ), após o tempo de mistura, considerando o volume de solução e a massa de solo seco.

Com os dados experimentais foram construídas isotermas de adsorção e ajustadas as equações dos modelos de Freundlich e Langmuir. Os parâmetros de adsorção de Freundlich –  $K_f$  (coeficiente de partição de Freundlich) e  $N$  (coeficiente exponencial Freundlich) –, e os de Langmuir –  $Ad_{m\acute{a}x}$  (adsorção máxima de soluto após a formação de camada monomolecular) e  $\alpha$  (constante de adsorção relacionada à energia de ligação soluto-adsorvente) – foram obtidos por meio da linearização dos dados.

Os coeficientes de distribuição ( $K_d$ ) foram calculados a partir das isotermas de Freundlich e Langmuir, representativos da faixa de concentração de 30 mg.L<sup>-1</sup> a 1000 mg.L<sup>-1</sup> de K<sup>+</sup> e Cu<sup>2+</sup> (FETTER [2]). Salienta-se que os valores de  $K_d$  não são constantes e sim função da concentração.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O solo arenoso apresentou 74% de areia grossa, média e fina, enquanto o solo argiloso, 72 % de silte e argila. A CTC dos solos arenoso e argiloso foi baixa se comparada com solos de clima temperado, e o pH levemente ácido (entre 5 e 6). O predomínio de argilominerais do grupo da caulinita corrobora com os valores de CTC, mas também ocorre uma pequena quantidade de argilominerais interestratificados (ilita-esmectita).

Os resultados para os solos arenoso e argiloso demonstraram o predomínio do equilíbrio da sorção em 48 horas; as razões 1:4 e 1:2 de solo:solução apresentaram-se dentro do limite estabelecido de soluto sorvido (entre 10% e 30%).

O cobre foi o elemento mais sorvido ( $Ad_{m\acute{a}x}$ ) nos solos estudados, seguido do potássio e do cloreto (Tabela 1). O solo argiloso obteve os maiores valores de sorção, o que se deve ao teor de argila (27 % maior que no solo arenoso); e a quantidade de óxidos de Si, Al, Fe, Mn e Ti superou em cerca de três vezes a do solo arenoso. Linhares et al. [3] sugeriram que adsorção específica é o mecanismo predominante na adsorção do cobre, com importante participação dos óxidos de ferro e alumínio. A isoterma de Freundlich apresentou maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) que a isoterma de Langmuir. Para os cátions, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) variou de 0,92 a 0,99 e, para o cloreto, de 0,72 a 0,97.

Os valores mínimo e máximo dos coeficientes de distribuição encontram-se na Tabela 1. Os resultados de  $K_d$  mostraram que os maiores valores ocorreram quando o

solo esteve em contato com soluções de menores concentrações, para a faixa de concentração estudada.

Tabela 1 – Parâmetros de adsorção das isotermas

Íon	Solo	Freundlich				Langmuir			
		Kf (cm <sup>3</sup> /g)	N	R <sup>2</sup>	K <sub>d</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Ad <sub>máx</sub> (µg/g)	α (cm <sup>3</sup> /g)	R <sup>2</sup>	K <sub>d</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
K <sup>+</sup>	ITA-ARE	6,90	0,59	0,92	0,25 - 1,07	370	0,00051	0,84	0,06 - 1,48
K <sup>+</sup>	ITA-ARG	6,93	0,66	0,92	0,44 - 1,59	555	0,0049	0,93	0,09 - 2,24
Cl (K <sup>+</sup> )	ITA-ARG	14,66	0,43	0,97	0,13 - 1,21	270	0,0087	0,97	0,03 - 1,75
Cu <sup>2+</sup>	ITA-ARE	17,18	0,44	0,97	0,17 - 2,56	400	0,0051	0,88	0,07 - 1,92
Cl (Cu <sup>2+</sup> )	ITA-ARE	1,739	0,60	0,87	0,02 - 0,07	62,5	0,0014	0,72	0,01 - 0,08
Cu <sup>2+</sup>	ITA-ARG	44,05	0,59	0,99	0,26 - 6,46	625	0,0087	0,97	0,07 - 5,03
Cl (Cu <sup>2+</sup> )	ITA-ARG	38,53	0,25	0,72	0,05 - 1,39	208	0,0152	0,75	0,01 - 2,18

Kf: coeficiente de partição de Freundlich; N: coeficiente exponencial Freundlich; α: constante de adsorção de Langmuir; Ad<sub>máx</sub>: adsorção máxima de soluto; K<sub>d</sub> coeficiente de distribuição; R<sup>2</sup> coeficiente de determinação.

#### 4 - CONCLUSÕES

Os resultados indicam que as características físicas, físico-químicas e mineralógicas dos solos do Subgrupo Itararé constituem um bom indicador potencial de retenção dos íons K<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup>. Mais testes devem ser feitos com soluções contendo cloreto, pois neste trabalho esse ânion foi sorvido principalmente pelo solo argiloso, sendo importante entender os principais mecanismos envolvidos em sua retenção. Os modelos de Langmuir e de Freundlich adequaram-se bem aos resultados experimentais de adsorção dos íons K<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup> pelos solos, na faixa de concentração estudada, de forma que esses resultados podem ser aplicados em áreas contaminadas ou aterros sanitários.

#### 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROY, W.R.; KRAPAC, I.G.; CHOU, S.F.J.; GRIFFIN, R.A., 1992. Batch –Type Procedures For Estimating Soil Adsorption of Chemicals. EPA530/SW-87-006-F. 100pp. United States Environmental Protection Agency.
- [2] FETTER C.W., 1993. Contaminant Hydrogeology, New York, Macmillan Publishing Company.
- [3] LINHARES, L.A.; EGREJA-FILHO, F.B.; BELLIS, V.M; SANTOS, E.A.; IANHEZ, R., 2010. Utilização dos Modelos de Langmuir e de Freundlich na Adsorção de Cobre e Zinco em Solos Brasileiros. Acta Agronomica. 59(3). p. 303 - 315. [www.revistas.unal.edu.co/index.php/acta\\_agronomica/article/.../18519](http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/acta_agronomica/article/.../18519).