

NEUSA MARIA ALVES

ADSORÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO
HÚMICO E ÁCIDOS HÚMICOS DE ORIGEM COMERCIAL

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Curso de Agroquímica, para obtenção do
Título “Magister Scientiae”.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
MARÇO - 1998

NEUSA MARIA ALVES

ADSORÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO
HÚMICO E ÁCIDOS HÚMICOS DE ORIGEM COMERCIAL

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Curso de Agroquímica, para obtenção do
Título “Magister Scientiae”.

Aprovada em 17 de outubro de 1997.

Prof. Victor Hugo Alvarez Venegas
(Conselheiro)

Prof. César Reis
(Conselheiro)

Prof. Walter Brune

Prof. Carlos Roberto Bellato

Prof. Cláudio Pereira Jordão
(Orientador)

A Gerson e Ananaira,
razões de minha vida.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pelo curso oferecido.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento do projeto de pesquisa.

Ao professor Cláudio Pereira Jordão, pela orientação, amizade e oportunidade.

Aos professores Victor Hugo Alvarez, César Reis, Carlos Roberto Bellato e Walter Brune, pela amizade, pelas sugestões e pela participação na banca de defesa de tese.

Em especial, aos professores Efraim Lázaro Reis, Luís Henrique Mendes da Silva e Antônio Demuner, e aos funcionários Lúcia Helena e José Luís.

À colega “Marcinha”, do Departamento de Química, pelo apoio, pela amizade e pelo cordial convívio durante estes anos de curso.

Ao Departamento de Solos, na pessoa do professor Eduardo de Sá Mendonça, aos funcionários e técnicos, pela significativa contribuição nesta pesquisa.

Ao meu esposo Gerson, e a minha filha Ananaira, aos meus pais, à Helena, a Milton e a Ernane, os mais verdadeiros amigos que sempre me apoiaram nos bons e nos difíceis momentos da vida, minha eterna gratidão.

À amiga Silvana, a “Salmito” e a Adailson, pelo constante apoio e pela amizade.

Aos tantos outros amigos, pela sincera amizade durante todo o curso.

A Deus, pela proteção permanente em todos os momentos fáceis e difíceis.

Enfim, a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que eu pudesse chegar ao fim deste trabalho.

BIOGRAFIA

NEUSA MARIA ALVES, filha de José Francisco Alves e Marina Portugal Alves, nasceu em Mauá - São Paulo, a 08 de março de 1965.

Trabalhou como Técnica Química na área de Galvanoplastia, na Indústria Metalúrgica Delta Metal S.A., em Diadema, São Paulo de 1986 a 1989.

Ministrou aulas de Química para o 2º Grau, no Estado de São Paulo, de 1990 a 1995.

Em 1992, graduou-se em Licenciatura em Ciências, com Habilitação em Química, pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Santo André, em São Paulo.

Trabalhou como Auxiliar de Instrução na área de Química, Biologia e Bromatologia, na Escola Técnica Estadual Júlio de Mesquita, em Santo André, em São Paulo.

Em 1995, iniciou o curso de Mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, defendendo tese em 17 de outubro de 1997.

CONTEÚDO

	Pág.
EXTRATO.....	viii
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
ADSORÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO HÚMICO	6
RESUMO.....	6
ADSORPTION OF Cu^{2+} ÍONS BY A HUMIC YELLOW RED OXISOL.....	7
ABSTRACT.....	7
INTRODUÇÃO	8
MATERIAL E MÉTODOS	14
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
CONCLUSÃO	35
REFERÊNCIAS.....	37
ADSORÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} , EM ÁCIDOS HÚMICOS DE ORIGEM COMERCIAL.....	40
RESUMO.....	40

ADSORPTION OF IONS Cu^{2+} IONS BY COMMERCIAL HUMIC
ACIDS.....42

ABSTRACT.....	42
INTRODUÇÃO	43
MATERIAL E MÉTODOS	52
RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS.....	77
2. RESUMO E CONCLUSÕES	80

EXTRATO

ALVES, Neusa Maria, M.S., Universidade Federal de Viçosa, março de 1998.
Adsorção de íons Cu^{2+} em latossolo vermelho-amarelo húmico e ácidos húmicos de origem comercial. Orientador: Cláudio Pereira Jordão.
Conselheiros: Victor Hugo Alvarez Venegas e César Reis.

Em estudos ambientais, há a necessidade de se conhecer o comportamento adsorptivo de metais, por solos e ácidos húmicos, pois os efeitos desfavoráveis dos metais pesados e mesmo de micronutrientes, em altas concentrações, no meio ambiente, estão relacionados à habilidade desses substratos em adsorver tais substâncias. Utilizaram-se amostras de latossolo vermelho-amarelo húmico, da região de Araponga, MG, bem como ácidos húmicos de origem comercial (Fluka AG), sem dialisar e dialisados, com o objetivo de verificar o comportamento de adsorção dos íons Cu^{2+} por esses substratos. Aplicou-se o modelo matemático descrito pela equação de adsorção de Langmuir, na sua forma linearizada, obtendo-se os valores da capacidade máxima de adsorção “b” e da constante relacionada à energia de ligação “a”. Alíquotas de soluções de nitrato de cobre contendo várias concentrações desse metal foram adicionadas a amostras de solos e de ácidos húmicos, sendo o pH ajustado para valores pré-determinados, com a finalidade de desenvolver os experimentos de adsorção. Foram realizadas caracterizações físicas e químicas da

amostra de solo, por meio dos experimentos, para avaliar a capacidade de troca catiônica (CTC), determinar o pH, determinar a concentração de carbono orgânico, avaliar o teor de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, determinar a concentração de metais (Al, Fe, Pb, K, Mg, Ni, Cr, Zn, Cu, Co, Ca e Cd), realizar a análise granulométrica e a difração de raios-X. Para a caracterização física e química da amostra de ácidos húmicos, foram executadas as seguintes etapas analíticas: purificação por diálise, teor de cinzas, difração de raios-X e concentração de metais (Ca, K, Mg, Al, Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni e Cr). A capacidade máxima de adsorção dos íons Cu^{2+} , para a amostra de solo, foi similar nos dois valores de pH examinados, isto é, 4 e 5, e o valor da constante relacionada à energia de ligação também. Os resultados evidenciaram que a amostra de ácidos húmicos de origem comercial, sem dialisar, apresentou maior capacidade máxima de adsorção em pH 5 que em pH 4. Em relação à amostra dialisada, a constante relacionada à energia de ligação foi maior para a amostra sem dialisar, em pH 4. Quando se compara a amostra de solo com a de ácidos húmicos, verifica-se que os valores mais altos da capacidade máxima de adsorção foram observados para os ácidos húmicos, enquanto que a constante relacionada à energia de ligação foi maior para a amostra de solo.

ABSTRACT

ALVES, Neusa Maria, M.S., Universidade Federal de Viçosa. March, 1998.
Adsorption of Cu^{2+} ions by humic yellow-red oxysol and humic acids from commercial origin. Adviser: Cláudio Pereira Jordão. Committee members: Victor Hugo Alvarez Venegas and César Reis.

In environmental studies it is necessary to know the adsorption behavior of metals by both soil and humic acids, since the unfavorable effects of heavy metals and even the micronutrients at high concentrations in the environment are related to these substrates' ability to adsorb them. Samples of a humic yellow red oxisol from Araponga region - MG, as well as the dialysed and undialysed humic acids (Fluka AG) commercially originated were used to verify the adsorption behavior of Cu^{2+} ions in these substrates. The mathematical model described by Langmuir's adsorption equation in its linearized form was applied and the values of the maximum capacity "b" and those of the constant related to the bonding energy "a" were obtained. Aliquots of copper nitrate solutions containing several concentrations of this metal were added to samples of soil and humic acids, the pH being predetermined for developing the adsorption experiments. The chemical and physical characterization of soil samples were performed by determining the cationic exchange capacity (CEC), pH, organic carbon, nitrogen and phosphorus concentrations, organic matter content, concentration of

metals (Al, Fe, Pb, K, Mg, Ni, Cr, Zn, Cu, Co, Ca and Cd), granulometric analysis and X-ray diffraction. For chemical and physical characterization of the humic acids sample the following analysis were accomplished: purification by dialysis, ash content, metal concentrations (Ca, K, Mg, Al, Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni and Cr) and X-rays diffraction. The maximum capacity of Cu^{2+} ions adsorption for soil sample was similar in both examined pH values, that is, 4 and 5, and the constant value related to bonding energy was also similar. According to the results, the sample of undialysed humic acids from commercial origin showed a greater maximum adsorption capacity at pH 5 than at pH 4. In relation to the dialysed sample, the constant related to bonding energy was greater for the undialysed sample, at pH 4. When comparing the soil sample with the one of humic acids, higher values of the adsorptive capacities were observed for humic acids, whereas the constant related to bonding energy was greater for the soil sample.

1. INTRODUÇÃO

Nutrientes, tais como cálcio, potássio e magnésio, são geralmente requeridos por plantas ou microorganismos, em altas concentrações, sendo chamados de macronutrientes; enquanto que ferro, zinco, manganês, molibdênio e outros elementos são apenas necessários, em pequenas quantidades, para o crescimento celular, e são chamados de micronutrientes. Cobalto e níquel são considerados elementos benéficos (TATE, 1992). Esses micro e macronutrientes atendem aos critérios de essencialidade, pois na sua ausência as plantas não completam o seu ciclo vital; são constituintes de uma variedade de enzimas celulares, participando de reações envolvendo sínteses de ácidos nucléicos e da manutenção da estabilidade das membranas das células (MALAVOLTA, 1980; TATE, 1992).

Os elementos-traço ocorrem naturalmente no solo, geralmente em baixas concentrações, como resultado do intemperismo e de outros processos pedogênicos que agem sobre a rocha matriz (ALLOWAY, 1993). Os elementos-traço não são somente supridos por meio da solubilização dos minerais do solo, por meio do intemperismo, mas também podem ser incorporados ao solo pela mineralização das plantas, pelos microorganismos e pelos fragmentos de animais, não podendo deixar de se considerar, também, a fonte antropogênica (TATE, 1992).

Segundo ALLOWAY (1993), as principais fontes de introdução de metais nos solos são:

(a) poluição atmosférica de veículos motores, nos países onde o chumbo é ainda adicionado à gasolina;

(b) combustão dos combustíveis fósseis;

(c) uso de fertilizantes e pesticidas em solos agriculturáveis, os quais contêm vários metais pesados, como impurezas ou como constituintes ativos;

(d) adubação orgânica: incorporação de lodo de esgoto e compostos de lixo urbano;

(e) depósito de resíduos urbanos e industriais em áreas abertas, sem nenhum controle;

(f) indústrias metalúrgicas: pela emissão de fumaça e material particulado contendo metais, os quais são transportados pelo ar e eventualmente depositados no solo e na vegetação; descargas de efluentes contaminados, e, também, por depósito de subprodutos sólidos diretamente na superfície do solo; e

(g) extração mineral que também emite partículas no ar, no solo e nos cursos de água, diretamente.

No solo, muitos constituintes são conhecidos por adsorver íons metálicos. Entre esses íons, encontra-se o Cu^{2+} , sendo esse um dos fatores mais importantes que governam a concentração desse íon na solução do solo e, conseqüentemente, sua disponibilidade para as plantas (RAGHUPATHI e VASUKI, 1993). A matéria orgânica presente nos solos forma complexos ou quelatos com alguns metais. Com o cobre, a reação é principalmente realizada por meio de seus grupos carboxílicos e fenólicos. Os ácidos húmicos e fúlvicos formam quelatos muito estáveis com o cobre. A constante de estabilidade desses quelatos obedece à seguinte ordem decrescente: Cu, Fe, Co, Ca, Zn e Mn (MALAVOLTA, 1980).

O solo pode adsorver íons metálicos (SHUMAN, 1988), sendo que a adsorção varia com o pH, a concentração e o tipo de íon metálico. 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).

A equação de Langmuir é adequada para ser aplicada na descrição da adsorção de íons no solo, fornecendo dados pelos quais as propriedades relacionadas aos fenômenos de superfície podem ser interpretadas (SHUMAN, 1975).

Há duas razões para se utilizar modelos que descrevem a adsorção em solos. A primeira, é que possibilita a expressão numérica 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. Nesse caso, a isoterma de Langmuir é de particular utilidade, pois fornece a capacidade máxima de adsorção do metal, pelo solo ou pelo sedimento, e a constante relacionada com a energia de ligação desse íon em tais substratos (SHUMAN, 1988). Muitos estudos têm sido realizados de modo a se adaptarem as equações matemáticas à adsorção de micronutrientes no solo. As isotermas de adsorção têm sido estudadas para Cd^{2+} (JOHN, 1972); e Zn^{2+} (CUNHA et al., 1994), entre outros metais. Portanto, conhecer o comportamento de adsorção de metais nos solos torna-se fundamental para prever os impactos ambientais desses elementos, pois os efeitos desfavoráveis dos metais pesados, e mesmo dos micronutrientes, em altas concentrações, estão relacionados à habilidade de o solo adsorver tais espécies. O desenvolvimento desses estudos pode ser realizado por meio da construção de isotermas, principalmente da isoterma de Langmuir. Assim, por meio desse modelo, pode-se verificar a capacidade tampão do solos, por íons metálicos, e com que energia esses íons podem estar ligados ao mesmo.

O objetivo desta pesquisa foi estudar o comportamento de adsorção dos íons Cu^{2+} , por latossolo húmico da região de Araçuaia MG, e por ácidos húmicos de origem comercial (Fluka AG), sem dialisar e dialisados, por meio do modelo matemático descrito pela equação de Langmuir.

Dessa forma, o estudo foi descrito em dois artigos, de acordo com as normas exigidas pela Revista Química Nova.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soil**. New York, John Wiley, 1993. 339p.
- BARROW, N.J. The description of phosphorus adsorption curves. **J. Soil Sci., Western**, v.29, n.3, p.447-462, 1978.
- CUNHA, R.C. **Retenção e movimento de zinco em solos do estado de São Paulo**. Piracicaba: ESALQ/USP, 1989. 115p. Dissertação (Mestrado em Agronomia.) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz", Universidade de São Paulo, 1989.
- , CAMARGO, O.A., KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em oxissolos, alfissolos e ultissolos. **Rev. Bras. Ci. Solo.**, Campinas, v.18, n.1, p.15-20, 1994.
- JOHN, M. Cadmium adsorption of soil as measured by the Langmuir isotherms. **Can. J. Soil Sci.**, Ottawa, v.52, n.3, p.343-350, 1972.
- MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição de plantas**. São Paulo. Agronômica Ceres, 1980. 252p.
- RAGHUPATHI, H.B., VASUKI, N. Copper adsorption behaviour of some soil of North Karnataka. **J. Ind. Soc. Soil Sci.**, New Delhi, v.41, n.4, p.70-74, 1993.

SHUMAN, L.M. The effects soil properties on zinc adsorption by soils. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, Madison, v.39, n.4, p.454-458, 1975.

SHUMAN, L.M. Effect of removal of organic matter and iron or manganese-oxides on zinc adsorption by soil. **Soil Sci.** Baltimore, v.146, n.4, p.248-254, 1988.

TATE, R.L. Mineral availability and soil organic matter. In: --- **Biological and ecological effect.** Malabar : Krieger, 1992. p.285-217.

ADSORÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO HÚMICO

RESUMO

Com o objetivo de estudar a aplicabilidade da equação de Langmuir na adsorção por latossolo vermelho-amarelo húmico da região de Araponga, MG, amostras de 0,25 g do solo foram agitadas por 48 h, com alíquotas de 10 mL de solução de nitrato de cobre, contendo as concentrações de íons Cu^{2+} variando entre 0,0 e 450,0 mg L^{-1} , completando-se o volume final para 30 mL com água deionizada, passando, portanto, a concentração final para valores variando entre 0,0 e 150,0 mg L^{-1} . Tais experimentos foram executados em dois conjuntos, um a pH inicial igual a 4 e o outro a pH 5. Isotermas de Langmuir na forma linearizada foram ajustadas aos dados experimentais, apresentando duas regiões distintas de adsorção, tanto em pH 4 quanto em pH 5, mostrando que o fenômeno adsortivo ocorre em duas etapas distintas. Os sítios de adsorção para a região inicial da curva apresentaram maior energia de ligação e baixa capacidade de adsorção, quando comparados aos sítios de adsorção da região da curva que corresponde a altas concentrações de íons Cu^{2+} na solução de equilíbrio.

ADSORPTION OF Cu^{2+} IONS BY A HUMIC YELLOW RED OXISOL

ABSTRACT

The objective of this study was to estimate the applicability of Langmuir equation on adsorption of a humic yellow red oxisol from Araçuaia region, MG, Brazil. Soil samples of 0.25 g were agitated for 48 hours with a 10 mL aliquot of copper nitrate solution which contained the concentrations of Cu^{2+} ions ranging from 0.0 to 450.0 mg L^{-1} , completing the final volume of 30 mL with deionized water; therefore the concentration reached values ranging from 0.0 to 150.0 mg L^{-1} . These experiments were realized in two sets, one at an initial pH 4 and the other at pH 5. Langmuir isotherms in their linearized form were adjusted to the experimental data, presenting two distinct adsorption regions both at pH 4 and pH 5, showing that the adsorptive phenomenon occurs in two distinct stages. The adsorption sites for the curve initial region presented greater binding energy and low adsorption capacity, when compared with the adsorption sites of the curve region which corresponds to high concentrations of copper ions in the equilibrium solution.

INTRODUÇÃO

1. Solo e matéria orgânica

O solo pode ser definido como o produto residual do intemperismo de rochas e minerais, e seu processo de formação é conhecido como pedogênese, sendo fatores responsáveis por esse processo: o clima, o relevo, o tempo e os microorganismos que, agindo sobre a rocha matriz, dão origem ao solo^{1,2}. Os solos são classificados com base no aspecto morfológico e na composição química do horizonte B2. Os latossolos são solos não-hidromórficos que apresentam horizontes B latossólicos em um perfil normalmente profundo. Trata-se de solos envelhecidos, ácidos a fortemente ácidos, em sua maioria, e de virtual ausência de iluvção. Ocorre a presença de argila tipo 1:1 e óxidos de ferro e, ou, alumínio³.

Uma das propriedades mais importantes do solo, e que tem influência sobre várias características do mesmo é a capacidade de troca catiônica (CTC). Os cátions do complexo de troca influenciam na estrutura, nas reações do solo e no seu processo pedogenético³. A CTC é definida como sendo a soma total de cátions que um solo pode adsorver. Os principais cátions trocáveis do solo são: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ e NH_4^+ , que são considerados as bases do solo, sendo o íon NH_4^+ , de permanência transitória. O H^+ e o Al^{3+} são responsáveis pela acidez

trocável do solo, sendo essa acidez o resultado da troca dos íons trocáveis com os íons presentes nas soluções extratoras⁴.

A parte ativa do solo, que participa do armazenamento de nutrientes e que efetua as trocas diretas com as raízes ou que libera elementos para a solução do solo, de onde as raízes também podem absorver nutrientes, é denominada complexo argilo-húmico⁵.

Vários mecanismos são envolvidos na adsorção de compostos orgânicos pelos minerais de argila, sendo eles: (1) adsorção física ou força de van der Waals; (2) atração eletrostática; (3) ligação com hidrogênio; e (4) complexos de coordenação⁶.

A matéria orgânica é um dos constituintes do solo, representada por resíduos animais e vegetais, em estados de decomposição diversos, sendo esses materiais continuamente degradados, por meio da ação de microorganismos presentes no mesmo^{6,7}. Graças aos grupos funcionais da matéria orgânica e às cargas negativas dos minerais silicatados presentes no solo, esses dois componentes são capazes de adsorver muito mais cátions que os óxidos de ferro e alumínio⁸.

A matéria orgânica forma complexos e quelatos com o íon Cu^{2+} , principalmente por meio de seus grupos carboxílicos e fenólicos. Alguns tipos de complexos ou quelatos atuam no sentido de formar compostos de baixa solubilidade e, nesses casos, existem situações favoráveis e desfavoráveis. A formação de compostos organometálicos insolúveis evita que o metal alcance lençóis freáticos, e esse processo é muito importante para a qualidade ambiental⁹.

2. O cobre no solo e na planta

Na litosfera, o cobre é considerado abundante, sua concentração atinge em média 70 mg/kg, enquanto que para a crosta terrestre é de 24 a 55 mg/kg, sendo a média mundial de 20 mg/kg de solo¹⁰. Encontra-se, no solo, quase que

exclusivamente na forma cúprica, aparecendo em maior proporção adsorvido aos minerais da argila, aos hidróxidos de ferro e à matéria orgânica. Essas formas adsorvidas controlam a concentração desse metal na solução do solo (que varia de 0,01 a 60 $\mu\text{mol/L}^{-1}$), sendo que quase a totalidade do cobre solúvel está na forma de complexos com a matéria orgânica¹¹.

O cobre é absorvido pelas plantas como íon Cu^{2+} . Concentrações relativamente altas de P, Mo e Zn diminuem o processo de absorção de íons Cu^{2+} e altas concentrações desse íon no meio, por sua vez, diminuem a absorção de Fe, Mo e Zn. No xilema, o cobre está presente principalmente como complexo do tipo [ânion - Cu], o que talvez seja decorrente da alta afinidade do elemento pelo N do grupo amino de aminoácidos¹¹. Altas concentrações de cobre na camada superficial do solo indicam a adição ao solo de restos de fundição, fertilizantes, fungicidas, bactericidas, lodo de esgoto ou outros rejeitos¹⁰.

Sintomas de deficiência de cobre, em *Eucalyptus maculata*, incluem necrose marginal em folhas jovens completamente expandidas, deformação das margens das folhas, morte dos brotos laterais, perda da seiva, redução da lignificação dos vasos e das fibras do xilema¹².

A toxidez de cobre manifesta-se, primeiramente, no desenvolvimento inicial e no funcionamento anormal das raízes que perdem elementos previamente adsorvidos, o que se toma como indicação de dano na permeabilidade da membrana. Na parte aérea, as folhas obtêm os seguintes sintomas: clorose, que caminha da base para a ponta, ao longo da nervura principal, seguindo-se o aparecimento de manchas aquosas amareladas na lâmina, e depois queda das folhas que logo enegrecem nas regiões das manchas¹¹. Por causa da acumulação de cobre diferir, de acordo com diferentes cultivares, não é possível dar valores para a concentração associada à deficiência ou à toxicidade¹⁰.

3. Adsorção de metais nos solos

No solo, muitos constituintes são responsáveis pela adsorção de íons metálicos, e é esse um dos fatores mais importantes para controlar a concentração do íon Cu^{2+} na solução do solo e, conseqüentemente, sua disponibilidade para as plantas¹³.

A capacidade de o solo adsorver íons metálicos pode variar de acordo com o pH, a concentração e o tipo de cátion. Uma das maneiras de se expressar a adsorção, por meio de modelos matemáticos, é a partir do uso de isotermas de adsorção, como as de Langmuir e Freundlich^{14,15}.

A vantagem de se utilizar a equação de Langmuir centra-se na facilidade da aplicação para descrever a adsorção de íons no solo, além de fornecer parâmetros pelos quais algumas propriedades do solo podem ser interpretadas¹⁶.

Inicialmente, esses estudos foram conduzidos para explicar a adsorção de ânions, principalmente fosfato¹⁷, utilizando-se modelos que procuravam descrever a adsorção de P, no solo, a partir da isoterma de Langmuir. A forma hiperbólica desta equação é a seguinte:

$$x/m = abC/1 + aC,$$

em que

x/m = quantidade do íon adsorvido por unidade de solo;

C = concentração do íon na solução de equilíbrio;

b = adsorção máxima; e

a = constante relacionada à energia de ligação.

A forma linearizada desta equação está apresentada abaixo:

$$C/x/m = 1/b.a + C/b.$$

As vantagens da utilização desta equação estariam na facilidade com que seus coeficientes seriam obtidos, pois, na forma linearizada a equação fornece uma reta cuja inclinação é o inverso da adsorção máxima e a interseção com o eixo y fornece $1/b.a$, de onde se calcula o valor de a ¹⁵.

A equação de Freundlich vem sendo empregada há mais tempo, mas tem sido criticada por seu aspecto empírico e por não se basear em modelos físicos¹⁸, sendo a forma linearizada desta isoterma:

$$\log x/m = \log K + 1/n \log C,$$

em que

x/m = quantidade do íon adsorvido por unidade de solo;

C = concentração de equilíbrio; e

K e $1/n$ = são constantes que variam de solo para solo.

Estes modelos matemáticos que descrevem a adsorção de íons por solos ajudam a interpretar algumas propriedades dos mesmos e permitem conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção, o que vem reforçar o uso de tais modelos¹⁹.

Alguns autores estudaram a interação de íons Cu^{2+} , por diferentes tipos de solos, com base nas isotermas de adsorção de Langmuir, calculando-se a adsorção máxima e a constante relacionada à energia de ligação, bem como correlacionando-se os valores da adsorção máxima com algumas propriedades do solo, como a CTC e o pH, e comparando-se os valores encontrados aos de outros íons divalentes, como Cd e Zn²⁰⁻²². A isoterma de adsorção de Langmuir é de particular utilidade, pois fornece a capacidade máxima de adsorção do metal nos solos, e a constante relacionada à energia de ligação desse metal ao substrato. Conhecendo-se esses valores, para cada tipo de solo, torna-se importante prever se a adição de fertilizantes e a aplicação de fungicida, que podem trazer esses íons como contaminantes, tornam-se ações impactantes¹⁴. Essa isoterma foi também utilizada para estudar a adsorção de metais pesados, em sedimentos de

rios, mostrando altos valores para a adsorção máxima, quando correlacionada à matéria orgânica²³.

Apesar de a isoterma de adsorção de Freundlich ter sido desenvolvida de forma empírica¹⁸, vários estudos de adsorção de metais em solo têm sido realizados, utilizando-se essa isoterma como, por exemplo, nos estudos de adsorção de íon Cu^{2+} em solo, em função do pH, verificando-se aumento na concentração em função do pH. Estudos de adsorção comparativos entre os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} por solos foram também realizados²⁴⁻²⁵, observando-se que o solo adsorveu maiores concentrações dos íons Cu^{2+} .

Portanto, conhecer o comportamento de adsorção de metais por solos torna-se fundamental para prever os impactos ambientais desses elementos, pois os efeitos desfavoráveis dos metais pesados e mesmo dos micronutrientes, em altas concentrações, estão relacionados à capacidade de o solo adsorver metais.

O objetivo desta pesquisa foi estudar o comportamento de adsorção do íon Cu^{2+} por um latossolo vermelho-amarelo húmico da região de Araponga, MG, utilizando-se o modelo matemático descrito pela equação de Langmuir.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta e tratamento inicial da amostra do solo

A amostra de solo foi coletada a 25 cm de profundidade, no município de Araponga - MG, em uma região de mata, portanto, de solo não-adubado. O solo foi seco durante 24 h, a 60°C, homogeneizado e passado por peneiras de diâmetros de 2 mm e 0,177mm (80 mesh). A fração menor que 2 mm foi submetida à análise granulométrica, enquanto que a outra fração foi utilizada para obtenção das características física e química, nos ensaios de adsorção.

Caracterização física e química

Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) - Método das bases trocáveis

Extração com KCl 1 mol L⁻¹

Transferiram-se 5,0 g da amostra do solo seco a 60°C para um erlenmeyer de 250 mL e adicionaram-se 100 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹. Os

frascos foram agitados com movimentos circulares, durante cinco minutos, deixando-se em repouso durante uma noite. Após esse período, determinaram-se as concentrações de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , liberados no sobrenadante, por espectrofotometria de absorção atômica²⁶.

Extração com HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Pesaram-se 5,0 g da amostra do solo seco, a 60°C , para um erlenmeyer de 250 mL, e adicionaram-se 50 mL de solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Os frascos foram agitados com movimentos circulares, durante cinco minutos, deixando em repouso durante uma noite. Após esse período, determinaram-se as concentrações de íons K^+ e Na^+ , liberados no sobrenadante, por fotometria de chama²⁶.

Determinação da acidez potencial

Adicionaram-se 7,5 mL de solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) a 0,5 g da amostra seca a 60°C , em erlenmeyer de 250 mL, agitando-se com movimentos circulares, durante cinco minutos, deixando-se em repouso durante uma noite. Transferiram-se 5 mL do sobrenadante para erlenmeyer de 250 mL. Adicionaram-se quatro gotas de solução fenolftaleína, a 3 dag kg^{-1} , e titulou-se o filtrado com solução de NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, até o aparecimento de cor rósea permanente²⁷.

Determinação do pH

Preparou-se uma suspensão na razão 1:2,5 da amostra do solo seca, a 60°C , com água deionizada e outra na mesma razão com solução de KCl 1 mol L^{-1} . Deixou-se em repouso por uma hora, filtrou-se e mediu-se o pH⁴.

Determinação de carbono orgânico

Método de Walkley-Black modificado:

Pesou-se 0,5 g de amostra de solo seco a 60°C, colocando-a em erlenmeyer de 250 mL. Adicionaram-se 10 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,5 mol L⁻¹ e, em seguida, 20 mL de H₂SO₄ concentrado. Agitou-se por um minuto e deixou-se em repouso por 20 a 30 min. Após esse período, adicionaram-se 200 mL de água deionizada, 10 mL de solução de H₃PO₄, 0,2 g de NaF e dez gotas de difenilamina a 1 dag kg⁻¹. Titulou-se com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 mol L⁻¹ até que a cor mudasse para verde²⁸.

Determinação de nitrogênio total

Pesaram-se 200,0 mg da amostra de solo, que foram introduzidos em um balão de Kjeldahl de 100 mL. Adicionaram-se, a seguir, 5,0 g da mistura digestora (100 partes de sulfato de potássio, 1 parte de CuSO₄ e 0,8 parte de selênio metálico) e mais 5 mL de solução de H₂SO₄ concentrado. Aqueceu-se o balão em chapa digestora, a 400°C, por 1h e 30 min, ou até seu conteúdo ficar límpido. Resfriou-se o conteúdo, que foi diluído com 15 mL de água deionizada. Transferiu-se, imediatamente, o conjunto de destilação para o tubo do aparelho de Kjeldahl e adicionaram-se 10 mL de solução de NaOH 1 mol L⁻¹. A um erlenmeyer de 250 mL, adicionaram-se 10 mL de solução de H₃BO₃ a 4 dag kg⁻¹ e três gotas de solução de indicador vermelho de metila, a 0,2 dag kg⁻¹, adaptando-se ao conjunto de destilação, para receber a amônia. Destilaram-se 50 mL do conteúdo, já verificando a virada de vermelho para verde, e titulou-se com solução de HCl 0,02 mol L⁻¹, até a virada para vermelho novamente²⁹.

Determinação da matéria orgânica

O teor da matéria orgânica foi obtido de forma indireta, multiplicando-se o teor de carbono orgânico por 1,724⁴.

Determinação de fósforo

Pesaram-se 10,0 g da amostra seca a 60°C, em erlenmeyer de 250 mL e adicionaram-se 100 mL de solução do extrator Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹), agitando-se, a seguir, por cinco minutos e deixando-se em repouso por 16 h aproximadamente. Após esse período, tirou-se uma alíquota de 5 mL do sobrenadante, que foi misturado a 5 mL da solução “coquetel”, contendo 2 g de ácido ascórbico mais 200 mL de solução previamente preparada com a adição de 1g de subcarbonato de bismuto e 138 mL de H₂SO₄ concentrado. Adicionaram-se a essa solução 20 g de molibdato de amônio p.a. previamente dissolvidos. Após 30 min, fez-se a leitura da cor azul no fotocolorímetro, no comprimento de onda de 725 nm²⁸.

Determinação de metais

Método da abertura total:

Pesaram-se 50,0 mg de solo seco, a 60°C, adicionaram-se 10 ml de HNO₃ concentrado, que foram levados para aquecimento em chapa, a 300°C, até quase secura. Adicionaram-se 2 mL de HClO₄ e 10 mL de HF concentrados. Repetiu-se essa última operação por mais duas vezes, aquecendo-se até quase secura, e finalizando com a adição de 5 mL de HCl concentrado. Retirou-se, após, da chapa aquecedora, deixando-se esfriar. Filtrou-se em papel-filtro e aferiu-se em balão de 25 mL. Determinaram-se as concentrações de Al, Fe, Pb, K, Mg, Ni, Cr, Zn, Cu, Co, Ca e Cd no filtrado.

Análise granulométrica

A análise textural foi realizada, pesando-se 20,0 g da amostra do solo seco a 60°C, que foram passados por peneira de 2 mm, utilizando-se o método da pipeta²⁶.

Difração de raios-X

Os difractogramas foram obtidos, utilizando-se um tubo de radiação de Cu- α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) a 35 kV e 25 mA. A exposição da amostra de solo seco a 60 °C, aos raios-X, deu-se em ângulos de 2θ , de 4 a 40°²⁷.

Adsorção de íons Cu²⁺ no solo

Adsorção em função do tempo

Pesaram-se, em tubos de centrífuga de 50 mL, amostras de 0,25 g de solo seco a 60°C, adicionando-se a cada tubo a alíquota de 10 mL de solução de nitrato de cobre 150 mg L⁻¹. Ajustou-se o pH para 5±0,2, com solução de NaOH ou HCl, ambos na mesma concentração de 0,1 ou 0,01 mol L⁻¹. Elevaram-se os volumes finais dos tubos para 30 mL, com água deionizada, passando a concentração final para 50 mg L⁻¹. Agitaram-se as soluções em agitador magnético, à temperatura ambiente, variando-se o tempo entre 5-50 h, retirando-se alíquotas a cada cinco horas, anotando-se o pH ao final de cada tempo. Após centrifugar-se a 3.000 rpm, por 20 min, e filtrar-se em papel-filtro, determinou-se, então, a concentração de íons Cu²⁺ na solução. A quantidade de cobre adsorvido foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a determinada na solução de equilíbrio (filtrado).

Adsorção em função do pH

Pesaram-se, em tubos de centrífuga de 50 mL, amostras de 0,25 g de solo seco a 60°C, adicionando-se a cada tubo alíquota de 10 mL de solução de nitrato de cobre 150 mg L⁻¹. Ajustou-se o pH para 3,0±0,2; 4,0±0,2; 5,0±0,2; 6,0±0,2; 7,0±0,2; 8,0±0,2; 9,0±0,2; 10,0±0,2; e 11,0±0,2 com solução de NaOH ou HCl, ambos na mesma concentração de 0,1 ou 0,01 mol L⁻¹. Elevou-se o volume final do tubo para 30 mL com água deionizada, passando-se a concentração final para 50 mg L⁻¹. Agitaram-se as soluções em agitador magnético, à temperatura ambiente, por 48 h, anotando-se o pH ao final de cada tempo, centrifugando-se, a seguir, a 3.000 rpm, por 20 min e filtrou-se em papel-filtro. Determinou-se, então, a concentração de íons Cu²⁺ na solução. A quantidade de cobre adsorvido foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a determinada na solução de equilíbrio (filtrado).

Relação massa do solo/volume da solução

Transferiu-se, alternadamente, 1 g e 0,25 g da amostra de solo seco a 60°C, para tubos de centrífuga de 50 mL, adicionando-se a cada tubo alíquota de 10 mL de solução de nitrato de cobre nas concentrações de íons Cu²⁺, variando entre 0,0 e 450,0 mg L⁻¹. Ajustou-se o pH para 5±0,2 com solução de NaOH ou HCl, ambos na concentração de 0,1 ou 0,01 mol L⁻¹ e elevou-se o volume para 30 mL com água deionizada, passando-se a concentração final para valores variando entre 0,0 e 150,0 mg L⁻¹. Agitou-se em agitador magnético à temperatura ambiente, por 48 h, anotando-se o pH ao final do tempo. Centrifugou-se a 3.000 rpm, por 20 min, e filtrou-se em papel-filtro. Determinou-se, então, a concentração de íons Cu²⁺ na solução. A quantidade de cobre adsorvido foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a determinada na solução de equilíbrio (filtrado).

Adsorção para a construção da isoterma de Langmuir

Transferiu-se 0,25 g da amostra de solo seco a 60°C para tubos de centrífuga de 50 mL, adicionou-se a cada tubo alíquota de 10 mL das soluções de nitrato de cobre, nas concentrações de íons Cu^{2+} , variando entre 0,0 e 450,0 mg L^{-1} . Ajustou-se o pH para $5 \pm 0,2$ com solução de NaOH ou HCl, ambos na concentração de 0,1 ou 0,01 mol L^{-1} , e elevou-se o volume para 30 mL com água deionizada, passando-se a concentração final para valores variando entre 0,0 e 150,0 mg L^{-1} . Agitou-se em agitador magnético, à temperatura ambiente, por 48 h, anotando-se o pH ao final do tempo. Centrifugou-se a 3.000 rpm, por 20 min, e filtrou-se em papel-filtro. Determinou-se, então, a concentração de íons Cu^{2+} na solução. A quantidade de cobre adsorvido foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a determinada na solução de equilíbrio (filtrado).

Aparelhagem e determinações

Para leitura do pH, foi utilizado potenciômetro da Tecnow, modelo IRIS 7, digital, equipado com eletrodo indicador de vidro e eletrodo de referência de prata-cloreto de prata, combinado.

Para os estudos de difração de raios-X, foi utilizado o aparelho da marca Rigaku Radiation Shield (Geigerslex).

Para a centrifugação das amostras, foi utilizado centrífuga da marca FANEM, modelo 215.

As concentrações dos metais foram determinadas em espectrofotômetro de absorção atômica Carl Zeiss JENA, modelo AAS3, equipado com corretor de fundo, por aspiração direta das soluções aquosas em chama ar-acetileno. O Al foi determinado em chama óxido nitroso-acetileno. Os elementos K e Na foram determinados por fotometria de chama nesse mesmo equipamento.

Foram realizados ensaios em branco para verificar qualquer contaminação. Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata, exceto a

determinação de CTC, pH e concentração de fósforo, que foram realizados em somente uma subamostra no Laboratório de Análises de Solos, na UFV.

Materiais e reagentes

Todos os materiais de vidro e de polietileno foram lavados com detergente, enxaguados com água corrente, colocados em banho de ácido nítrico 10 dag kg⁻¹, e posteriormente enxaguados em água deionizada.

Todos os reagentes usados foram de grau analítico, de marca Merck ou de pureza equivalente. Em todas as etapas que envolveram filtração, o papel-filtro utilizado foi da marca Whatman N° 541.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização física e química do solo

A CTC efetiva resulta da soma das bases trocáveis mais a acidez trocável; já a CTC potencial resulta da soma das bases trocáveis mais a acidez potencial. A acidez potencial deve-se ao fato de a solução extratora (acetato de cálcio, 0,5 mol L⁻¹ pH 7,0, remover prótons de vários componentes do solo, causadores de acidez . Assim, além dos prótons (H⁺ ou H₃O⁺) e de alumínio-trocável (Al(H₂O)₆)³⁺, ambos adsorvidos às partículas coloidais, removem-se, também, os que podem ser doados por polímeros de alumínio, pelos grupos carboxílicos dos ácidos orgânicos e por grupamentos fenólicos⁴.

O solo estudado apresentou a CTC efetiva bem menor que a CTC potencial (Tabela 1). Quando se compararam os resultados obtidos com aqueles encontrados em amostras de solos de Minas Gerais, verificou-se baixo valor de CTC efetiva (0,0-2,5), e média CTC potencial (4,6-10,0)³⁰.

O pH do solo medido em H₂O foi de 4,9, enquanto que o pH medido em solução de KCl 1 mol L⁻¹ foi 4,2. O menor valor do pH em KCl decorre do fato de o KCl deslocar íons Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, H⁺ e Al³⁺ adsorvidos nos sítios de trocas das cargas negativas. A hidrólise de alguns desses cátions ajuda a abaixar o pH. O latossolo em estudo foi considerado ácido, pois, quando o pH de um solo

encontra-se abaixo de 5, sua acidez é considerada elevada⁴. Quando a diferença entre o pH em KCl e o pH em H₂O for negativa, esse valor sugere a ocorrência na amostra de porcentagem relativamente alta de cargas negativas, observando-se, portanto, que a variação entre eles foi - 0,7. Verifica-se, pela classificação textural (Tabela 2), que esse solo apresentou 32 dag kg⁻¹ de fração argila. Por meio da difração de raios-X (Figura 1), verifica-se uma forte presença de caulinita, justificando o valor do pH em KCl ser menor que o valor em água. Já a análise granulométrica permite classificar os componentes sólidos em classes, de acordo com seus diâmetros. A análise mineralógica da fração argila, obtida por difractometria de raios-X, mostra os tipos de minerais. No solo, em questão, a predominância foi na ordem: caulinita, gibsitita, goethita e hematita. A presença de caulinita é compatível com os resultados obtidos, tanto para os valores das bases, que foram baixas (CTC efetiva), pois a caulinita ocorre em solos que sofrem lixiviação de bases, quanto para os valores de pH em solução de KCl 1 mol L⁻¹, que foi inferior ao pH obtido em água, pois isto sugere a presença das cargas negativas das argilas silicatadas⁴.

Os métodos para determinação do conteúdo de matéria orgânica dos solos podem ser divididos em métodos diretos e indiretos. Entre os métodos diretos, inclui-se o chamado perda por combustão, em que a temperatura é o fator preponderante⁴.

Tabela 1 - Características física e química do solo^a

CTC efetiva (cmol _c dm ⁻³)	1,71
CTC potencial (cmol _c dm ⁻³)	8,21
pH em KCl	4,2
pH em H ₂ O	4,9
Carbono orgânico (dag kg ⁻¹)	2,8 ± 0,1
Nitrogênio total (dag kg ⁻¹)	0,14 ± 0,09
Matéria orgânica (dag kg ⁻¹)	4,8 ± 0,2
Relação C/N	20
P (mg dm ⁻³)	2,6

^a Média de três repetições ± desvio-padrão, exceto para CTC, pH e P.

Tabela 2 - Análise granulométrica^a

Areia grossa (dag kg ⁻¹)	Areia fina (dag kg ⁻¹)	Silte (dag kg ⁻¹)	Argila (dag kg ⁻¹)	Classificação textural
44	19	5	32	Franco-argilo-arenoso

^aMétodo da pipeta³¹.

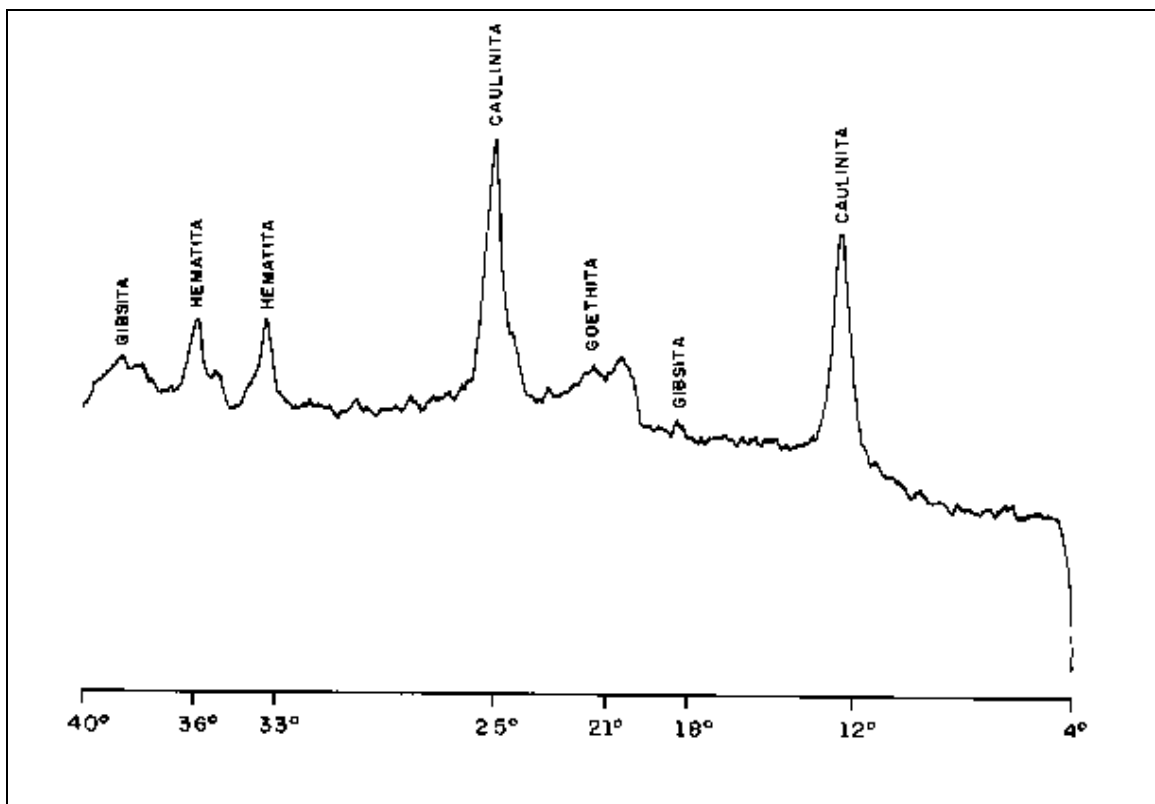


Figura 1 - Diffractograma de raios-X da fração argila na amostra de solo.

Dentre os métodos indiretos, encontra-se o processo por via úmida, que consiste em tratar a amostra com uma mistura sulfocrômica, a qual atacará a matéria orgânica nela contida. O excesso de dicromato de potássio pode ser determinado por titulação com sulfato ferroso amoniacal. Pode-se estimar o teor de matéria orgânica, empregando-se os seguintes fatores de conversão:

$$\text{M.O dag kg}^{-1} = 100/58 \times \text{C dag kg}^{-1} = 1,724 \times \text{C dag kg}^{-1};$$

$$\text{M.O dag kg}^{-1} = 100/52 \times \text{C dag kg}^{-1} = 1,923 \times \text{C dag kg}^{-1}.$$

Os valores 58 e 52 correspondem às porcentagens médias de carbono, contidas na matéria orgânica humificada, segundo vários autores. Solos com alta concentração de matéria orgânica³⁰ são solos em que os valores estão acima de 3,0 dag kg⁻¹. O teor de matéria orgânica encontrado nesse solo foi 4,8 dag kg⁻¹.

A relação C/N de um solo indica o grau de estabilização da matéria orgânica no mesmo³¹. A Tabela 1 mostra o valor encontrado para esse solo (20 dag kg⁻¹). Isto indica que os resíduos orgânicos não foram totalmente decompostos. Quando a relação é maior que 30, indica que a decomposição é lenta; quando é menor que 30 e maior que 20, a decomposição é boa. A relação C/N menor que 20 é considerada menor e a decomposição ocorre com facilidade⁴. Apesar de a relação encontrada nesta pesquisa favorecer a decomposição, existem fatores que podem estar retardando esse processo, podendo ser citados os valores de pH. O pH desse solo (4,2 em KCl e 4,9 em H₂O) é baixo, o que pode reduzir a ação microbiológica do solo, pois o pH ideal para a ação dos microorganismos é em torno de 7³². Outro fator que pode retardar esse processo é a baixa concentração de nutrientes, conforme encontrado para Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis, nesse solo: 0,5 cmol_c/dm³ e 0,1 cmol_c/dm³ respectivamente. São considerados baixos valores de concentração de Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis para solos de Minas Gerais na faixa de 0,0-1,5 cmol_c/dm³ e 0,0-0,5 cmol_c/dm³, respectivamente³⁰.

No solo em estudo, a concentração de fósforo encontrada foi baixa, $2,6 \text{ mg dm}^{-3}$, quando comparada com solos de Minas Gerais³⁰ em que se encontram, para solos textura média, valores considerados baixos, entre $0-10 \text{ mg dm}^{-3}$.

Objetivou-se, também, verificar as concentrações totais de metais na amostra de solo. Dentre os metais examinados, estão presentes elementos não-essenciais, essenciais, e alguns metais pesados (densidade $> 4,5 \text{ g cm}^{-3}$). Quando se compara a concentração de metais desse solo com a Média Mundial¹, verificam-se concentrações mais elevadas de chumbo, cobre e cobalto (Tabela 3). As concentrações de ferro e alumínio encontradas na amostra também foram elevadas. A concentração de ferro foi de $6,1 \text{ dag kg}^{-1}$ e a Média Mundial¹ é de $3,8 \text{ dag kg}^{-1}$. Isto pode ser justificado, quando se verifica o difractograma de raio-X (Figura 1), onde se observam minerais que contêm o ferro, como hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) e goethita (αFeOOH). A concentração de alumínio encontrada ($8,9 \text{ dag kg}^{-1}$) está acima da Média Mundial¹ que é de $7,1 \text{ dag kg}^{-1}$. Um fato marcante nesses resultados é que quando se comparam as concentrações de cálcio e magnésio encontradas, com a concentração de controle (Média Mundial¹), nota-se que essas se apresentam bem abaixo da esperada. Sabe-se que a composição química dos solos é variada e dependente de vários fatores, entre esses, a origem geológica e o clima¹.

Tabela 3 - Concentrações totais de metais no solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)^a

Metal	Concentração encontrada	Concentração média em solos ^b
Pb	11,8±1,5	10
K	168,2±21,3	8.300
Mg	27,6±1,3	5.000
Ni	28,5±0,5	40
Cr	92,4±4,1	100
Zn	33,6±1,6	50
Cu	49,9±1,6	30
Co	15,9±0,5	8
Ca	173,8±27,4	13.700
Cd	ND ^c	0,06

^aMédia de três repetições \pm desvio-padrão.

^bMédia Mundial¹.

^cNão-detectado.

Adsorção de íons Cu^{2+} no solo

Adsorção em função do tempo

Realizaram-se experimentos de adsorção de íons Cu^{2+} a pH 5 com a concentração inicial de íons Cu^{2+} igual a 150 mg L^{-1} , para se definir o tempo de reação adequado para realizar os experimentos da construção das isotermas de adsorção. O tempo de agitação suficiente para completar o equilíbrio de adsorção dos íons Cu^{2+} varia para diferentes tipos de solos e com o pH e, segundo vários autores^{13,22,24,25,33}, encontra-se entre 1 e 24 h. Observou-se instabilidade do sistema entre 5 e 25 h (Figura 2). A partir de 25 h, ocorreu um acréscimo mais retilíneo da variação da adsorção, até 40 h (Figura 2). Nos experimentos posteriores, o tempo estabelecido para a adsorção foi de 48 h. Os valores extremos entre o pH inicial do experimento e após agitação foram de 4,27 e 5,57.

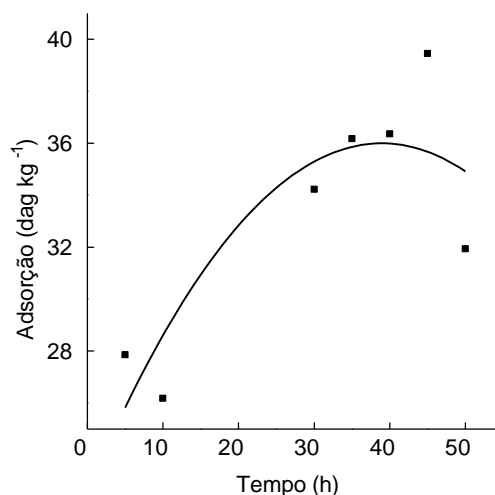
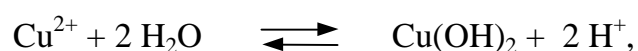


Figura 2 - Adsorção de íons Cu²⁺ em latossolo, em função do tempo.

Adsorção em função do pH

Foram realizados, também, experimentos para escolher o pH em que se desenvolveriam os estudos de adsorção a partir da isoterma de Langmuir. A escolha do pH de trabalho baseia-se na concentração de íons Cu²⁺ livres em solução e na quantidade de cargas superficiais negativas da fase sólida. Se, por um lado, a concentração dos íons Cu²⁺ aumenta para valores de pH baixos, conforme a reação:



por outro lado, haverá uma diminuição de cargas negativas superficiais da fase sólida, pela protonação destas (Figura 3), dificultando o processo de adsorção pela competição com íons H⁺. A Figura 3 mostra o PCZ do solo que pode ser definido como o pH da solução em equilíbrio com o solo, no qual a carga elétrica líquida da superfície é nula³⁴.

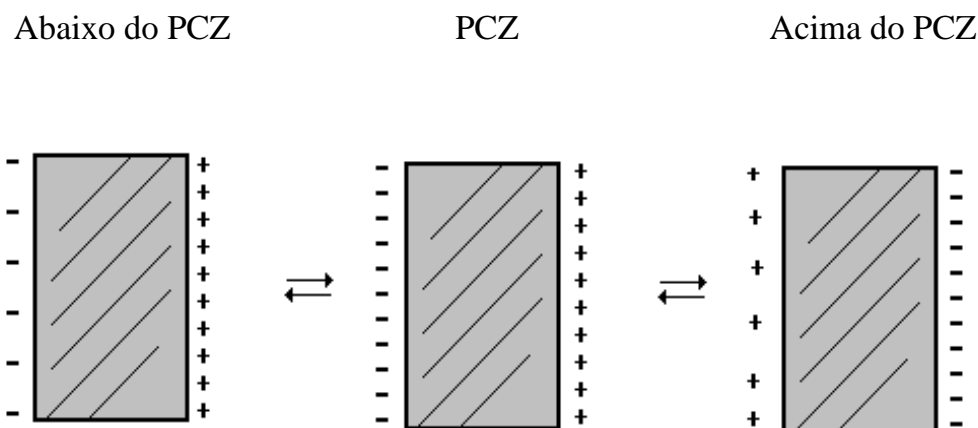


Figura 3 - Representação esquemática de cargas do solo, em função do pH.

Como pode ser visto na Figura 4, que mostra a porcentagem da adsorção de íons Cu^{2+} em função do pH para 48 h de reação, houve baixa adsorção para valores de pH menores de 5, o que pode indicar as partículas do solo estarem protonadas. Em valores de pH acima de 9, houve redução na adsorção, possivelmente por ocorrer a solubilização da matéria orgânica, com conseqüente complexação do íon Cu^{2+} . Resultados semelhantes foram observados na adsorção de cobre e zinco, em solos de clima tropical, ricos em turfas³⁵ e em estudos da interação de vários íons, entre eles o Cu^{2+} , com ácidos húmicos extraídos de latossolo, do município de Araponga, MG³⁶. Pode-se observar, ainda, que a elevada adsorção de íons Cu^{2+} nesse solo ocorreu na faixa de pH entre 7 e 9, mas essa adsorção pode ser considerada aparente, pois a alta adsorção, nesses valores de pH, pode estar relacionada tanto com o processo de adsorção propriamente dito, como também com a precipitação de cobre, sobre a forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Cálculos baseados no produto de solubilidade (Kps) mostraram que, para as concentrações utilizadas nos estudos de adsorção, os íons Cu^{2+} precipitaram em ausência dos ácidos húmicos, a partir de pH próximo de 5,5. Para este cálculo, não se levou em conta a força iônica do meio, nem as interações com outros íons, considerando-se, portanto, um sistema ideal. Com base nos resultados

acima, o pH definido para os estudos de adsorção foi 4 e 5; valores estes próximos aos encontrados para o solo em questão.

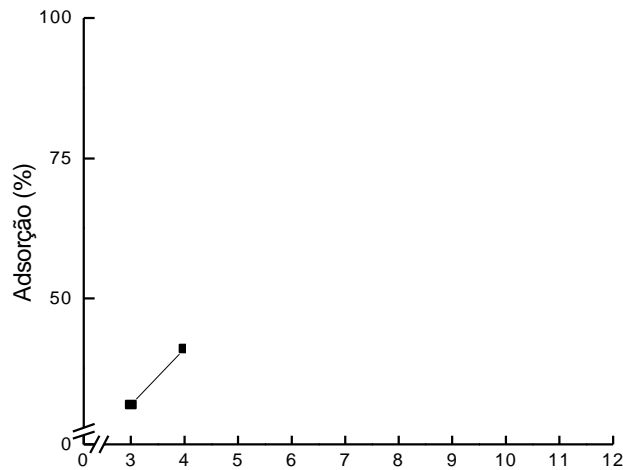


Figura 4 - Adsorção de íons Cu^{2+} em latossolo, em função do pH.

Relação massa do solo/volume da solução

Nos experimentos desenvolvidos para verificar a melhor relação massa do solo/volume das soluções, ajustou-se o pH inicial para $5 \pm 0,2$, empregando-se massa de solo de 1,0 g e 0,25 g e volume de 10 mL de solução de cobre. A metodologia para a execução desses experimentos foi a mesma empregada para a construção da isoterma de adsorção de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção para a relação massa do solo/volume da solução 1:10 foi de $1,938 \text{ mg g}^{-1}$, e, para a relação 1:40, de $7,707 \text{ mg g}^{-1}$. Verificou-se que, para a relação 1:40, ocorreu saturação dos sítios adsorptivos, representada pela maior adsorção.

Alguns pesquisadores têm utilizado a relação 1:200²⁰ e 1:10³⁷. Definiu-se, portanto, que os experimentos de adsorção, utilizando-se a construção das isotermas de adsorção de Langmuir, seriam conduzidos em pH próximos de 4 e 5,

devido à proximidade dos valores do pH do solo em questão e com agitação por 48 h, com relação massa do solo/volume da solução de 1:40.

Isotermas de adsorção de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir tem sido muito utilizada em estudos de adsorção de nutrientes pelo solo, descrevendo a capacidade máxima de adsorção e a constante relacionada à energia de ligação desses nutrientes ao mesmo¹³⁻¹⁶. Entretanto, não se conhecem, até o momento, publicações envolvendo adsorção de íons Cu^{2+} por latossolos húmicos, utilizando-se tal isoterma. Dessa maneira, a falta de informações mais abrangentes não permite formular conclusões específicas.

Os experimentos de adsorção, conduzidos em pH 5 mostraram variação de pH, após 48 h de agitação das soluções, entre 4,09 e 5,62, sendo essa variação decorrente da adição de volumes diferentes de alíquotas da solução de íons Cu^{2+} . Sugere-se (Figura 5) que o processo de adsorção tenha ocorrido em duas etapas distintas. Resultados semelhantes foram encontrados em estudos de adsorção com zinco em solo¹⁶. Essa divisão é baseada na hipótese de que cada porção linear surge de diferentes tipos de sítios de adsorção no solo, e que a capacidade máxima de adsorção e o coeficiente relacionado à energia de ligação, para cada tipo de solo, possam ser calculados para cada etapa³⁸. Tem sido demonstrado que o pH pode influenciar significativamente na adsorção de íons Cu^{2+} pelos solos²⁰. Com base nessa informação, os experimentos de adsorção foram também realizados em pH 4. Os experimentos conduzidos em pH 4 mostraram variação de pH, após 48 h de agitação, entre 4,11 e 4,45, variação esta em função da adição de diferentes alíquotas da solução de íons Cu^{2+} , adicionadas ao sistema. Podem-se verificar resultados semelhantes aos obtidos em pH 5 (Figura 6). Como a isoterma de adsorção de Langmuir apresentou duas regiões, sugere-se que o elemento cobre possa estar ligado aos sítios de adsorção das partículas de solo de duas formas diferentes. Na segunda região, como as constantes relacionadas às

energias de ligação são menores, as ligações podem ser sugeridas como interação eletrostática e força de van der Waals.

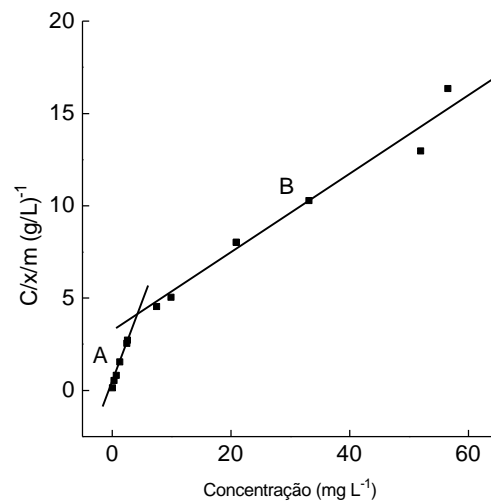


Figura 5 - Adsorção de íons Cu^{2+} no latossolo húmico em pH 5. (A) primeira região de adsorção; (B) segunda região de adsorção.

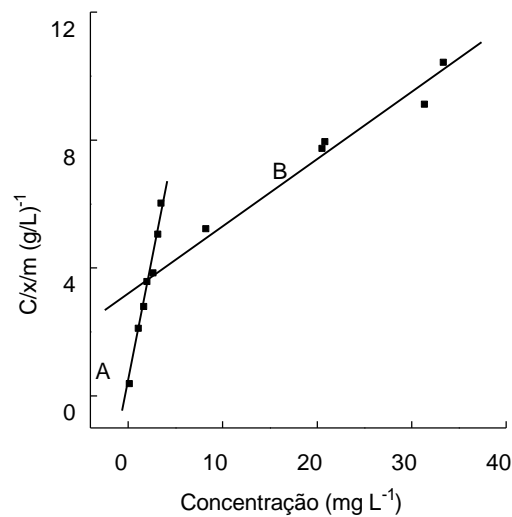


Figura 6 - Adsorção de íons Cu^{2+} no latossolo húmico em pH 4. (A) primeira região de adsorção; (B) segunda região de adsorção.

A Tabela 4 mostra que os sítios de adsorção, para a parte inicial da curva, apresentaram alta energia de ligação “a” e baixa capacidade máxima adsortiva “b”, quando comparados com os sítios que correspondem à segunda região. Portanto, em pH 5, observa-se que, na primeira região da isoterma, o solo adsorve menor quantidade de cobre, mas a energia que o mantém adsorvido poderá ser suficiente para que este metal não fique livre no meio. Como a energia de ligação é bem maior na primeira região, supõe-se a ocorrência de ligação de caráter covalente e não apenas interação eletrostática, nessa região. Nos pH examinados (4 e 5), as capacidades máximas de adsorção são relativamente próximas, na segunda região, como também a energia com a qual o íon Cu^{2+} está retido (primeira região). Pode-se concluir, portanto, que nos dois valores de pH examinados, o solo retém concentrações de cobre e o adsorve com energia similar.

Tabela 4 - Coeficientes da equação de Langmuir

pH 5				
	b (mg g^{-1})	a ($\mu\text{g/g}$) ⁻¹	Equação da reta Y = A+BX	Coeficiente de correlação (R ²)
1 ^a região	1,03	6,73	0,15537 + 0,97569.X	0,99
2 ^a região	4,64	0,07	3,12485 + 0,21568.X	0,97
pH 4				
1 ^a região	0,63	5,60	0,28563 + 1,59825.X	0,99
2 ^a região	4,67	0,07	3,10141 + 0,21402.X	0,97

Em estudos realizados em solos do norte de Karnata, a capacidade máxima de adsorção e a constante relacionada à energia de ligação de íons Cu^{2+} , a pH variando de 6.3 a 8.9, foram 1,97-3,29 mg g^{-1} e 0,25-0,654 ($\mu\text{g/g}$)⁻¹, respectivamente¹³. Já em solos tropicais, ricos em turfas, a capacidade máxima de

adsorção de íons Cu^{2+} , a pH 5,5, variou entre 0,051 a 0,09 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)³⁵. A capacidade máxima de adsorção e a constante relacionada à energia de ligação encontradas para a interação de íons Cd^{2+} , em solos orgânicos da região sudoeste da Columbia Britânica³⁹, variaram entre 4,490-6,171 mg g^{-1} e 0,07-0,18 ($\mu\text{g/g}$)⁻¹, respectivamente.

Também foram realizados estudos em solos do Paraná³⁷, onde a capacidade máxima de adsorção encontrada, para o íon Zn^{2+} em pH 4, variou entre 0,05 a 0,29 mg g^{-1} de solo. Em pH 5 e 6, a variação foi, respectivamente, 0,08 a 0,39 e 0,15 a 0,68 mg g^{-1} de solo.

CONCLUSÃO

O desenvolvimento dos testes preliminares, para avaliar as condições mais adequadas para conduzir os experimentos de adsorção, na construção da isoterma de adsorção de Langmuir, mostrou que o tempo de agitação para obter o equilíbrio do sistema foi de 48 h. Por outro lado, os valores de pH de adsorção selecionados foram 4 e 5, valores estes próximos aos do pH do solo estudado. A relação massa de solo/volume de solução de nitrato de cobre 1:40 foi a escolhida.

A boa relação linear obtida nos dados implica que a técnica foi adequada para estudos de adsorção de íons Cu^{2+} , na amostra de solo estudada. Nos dois valores de pH estudados (4 e 5), as isotermas apresentaram duas porções lineares, sendo as mesmas separadas, para o estudo em questão, em primeira e segunda regiões. A presença dessas regiões sugere que o íon Cu^{2+} possa estar ligado aos sítios de adsorção das partículas do solo de duas formas diferentes. Como a constante de ligação na primeira região é bem alta, supõe-se a ocorrência de ligação de caráter covalente ou mesmo por complexação. Na segunda região, em que as constantes relacionadas à energia de ligação são menores, podem-se sugerir ligações menos intensas, como por interação eletrostática ou força de van der Waals.

Tanto em pH 5 quanto em pH 4, a segunda região é a que apresenta maior capacidade para adsorver os íons Cu^{2+} e menor energia para retê-los. Na

amostra de solo estudada, a capacidade máxima de adsorção foi relativamente similar, nos dois valores de pH examinados, o que indica que para tais valores de pH não houve variação na quantidade de Cu^{2+} adsorvida. Assim como a quantidade de íons Cu^{2+} adsorvidos é similar, a energia com que o solo retém este íon também é similar. Nesta faixa de pH (4 e 5), nesse tipo de solo, o processo de adsorção pode impedir parcialmente a toxicidade do solo por esse íon, pois o solo o adsorve bem, como também o retém ligado com alta energia de ligação, até que não ocorra um desequilíbrio do sistema.

REFERÊNCIAS

1. Lindsay, W.L.; *Chemical Equilibria in Soils*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1979.
2. Alloway, B.J.; *Heavy Metals in Soil*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1993.
3. Vieira L.S.; *Manual de Ciência do Solo com Ênfase aos Solos Tropicais*; Agronômica Ceres; São Paulo, 1988.
4. Kiehl, E.J.; *Manual de Edafologia*; Agronômica Ceres; São Paulo, 1979.
5. Kiehl, E.J.; *Fertilizantes Orgânicos*; Agronômica Ceres; São Paulo, 1985.
6. Stevenson, F.J.; *Humus Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1982.
7. Brady, N.C.; *Matéria Orgânica dos Solos Minerais*; Freitas Bastos; Rio de Janeiro, 1983; 290-322.
8. Maqueda, C.; Morillo, J.L.; Pérez Rodriguez, J.L.; Justo, A.; *Soil Sci.* **1990**, 150, 431.
9. Tan, K.H.; *Principles of Soil Chemistry*; Marcel Dekker; Inc.: New York, 1992.
10. Baker, D.E.; In: *Heavy Metals in Soil*; In.: ALLOWAY, B.J.; Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1993; 151-176.
11. Malavolta, E.; *Elementos de Nutrição de Plantas*; Agronômica Ceres; São Paulo, 1980.

12. Dell, B.; *Plant and Soil*. **1994**, 167, 181.
13. Raghupathi, H.B.; Vasuki, N.; *J. Ind. Soil Sci.* **1993**, 41, 70.
14. Shuman, L. M.; *Soil Sci.* **1988**, 146, 248.
15. Cunha, R.C.; Dissertação de Mestrado; Piracicaba, SP, 1989.
16. Shumam, L.M.; *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **1975**, 39, 454.
17. Olsen, S.R.; Watanabe, F.S.; *Soil Sci.* **1957**, 21,144.
18. Gunary, D.; *J. Soil Sci.* **1970**, 21, 72.
19. Barrow, N.J.; *J. Soil Sci.* **1978**, 29, 447.
20. Mc Laren, R.G.; Crawford, D.V.; *J. Soil Sci.* **1973**, 24, 443.
21. Msaky, J.J.; Calvet, R.; *Soil Sci.* **1980**, 150, 513.
22. Cavallaro, N.; McBride, M.B; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1978**, 42, 550.
23. Duddrigde, J.E.; Wainlwright, M; *Environm. Poll. (séries B)*. **1981**, 2, 387.
24. Jarvis, S.C.; *J. Soil Sci.* **1981**, 32, 257.
25. Kurd, F; Doner, H.E.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1983**, 47, 873.
26. Embrapa, *Manual de Métodos de Análise do Solo*; Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; Rio de Janeiro, 1979.
27. Lamin, S.S.M.; Dissertação de Mestrado; UFV; Viçosa, MG, 1995.
28. Defelipo, B.V.; Ribeiro, A.C.; *Boletim de Extensão - Análise Química do Solo (Metodologia)*; UFV, MG, s/d.
29. Ohlweiler, O.A.; *Química Analítica Quantitativa*; Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1981.
30. Lopes A.S.; Guimarães P.T.G.; Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais; Lavras, 1989.
31. Brady, N.C.; *Matéria Orgânica dos Solos Minerais*; Freitas Bastos; Rio de Janeiro, 1883: 290-322.

32. Loures, E.G.; Comunicação Pessoal; UFV; Viçosa, MG, 1996.
33. Harter, R.D.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1983**, 47, 47.
34. Raij, Van B. Determinação do ponto de carga zero em solo. *Bragantia*, **1973**, 32, 337.
35. Naganuma, K.; Okazaki, M.; Yonebayashi, K.; Kyuma, K.; Vijarnsorn, P.; Babai, A.Z.; *Soil Sci. Plant. Nut.* **1993**, 39; 445.
36. Jordão, C.P.; Costa, E.D.; Brune, W; Goulart, A.T.; *Química Nova*, **1993**, 16, 517.
37. Machado, P.L.O.; Pavan, M.A.; *R. Bras. Ci. Solo.* **1987**, 11, 252.
38. Harter, R.D.; Smith, G.; *Chemistry in the Soil Environment.*; American Society of Agronomy; Madison, 1981, 167.
39. John, M.; *Can. J. Soil Sci.*; **1972**, 52, 343.

ADSORÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} EM ÁCIDOS HÚMICOS DE ORIGEM COMERCIAL

RESUMO

Com o objetivo de estudar a aplicabilidade da equação de adsorção de Langmuir em ácidos húmicos de origem comercial (Fluka AG), sem dialisar e dialisando, agitaram-se amostras de 5,0 mg desse substrato, por sete horas, com alíquotas de 10 mL de solução de nitrato de cobre, contendo as concentrações de íons Cu^{2+} variando entre 0,0 e 450,0 mg L^{-1} , completando-se o volume final para 30 mL com água deionizada, passando, portanto, as concentrações para valores variando entre 0,0 e 150 mg L^{-1} . Tais experimentos foram executados em dois conjuntos, um a pH inicial igual a 4 e o outro em pH 5. Isotermas de Langmuir na forma linearizada foram ajustadas aos dados experimentais, apresentando duas regiões distintas de adsorção, tanto em pH 4 quanto em pH 5, mostrando que o fenômeno adsorptivo ocorre em duas etapas distintas. A partir dos dados obtidos, foram construídas isotermas e verificadas duas porções lineares para cada valor de pH examinado, observando-se comportamentos adsorptivos semelhantes. Os sítios de adsorção para a região inferior da curva apresentaram maior energia de ligação e baixa capacidade de adsorção, quando comparados com os sítios de

adsorção da região da curva que corresponde a altas concentrações de íons Cu^{2+} na solução de equilíbrio.

ADSORPTION OF IONS Cu^{2+} IONS BY COMMERCIAL HUMIC ACIDS

ABSTRACT

Aiming to study the applicability of Langmuir adsorption equation in the dialysed and undialysed humic acid commercially originated (Fluka AG), 0.5 mg samples of this substrate were agitated for 7 hours with 10 mL aliquots of copper nitrate solution, containing concentrations of Cu^{2+} ranging from 0.0 to 450.0 mg L^{-1} , completing the final volume of 30 mL with deionized water; therefore the concentration values ranged from 0.0 to 150 mg L^{-1} . Such experiments were realized in two sets, one at initial pH 4 and the other at pH 5. Langmuir isotherms, in the linearized form, were adjusted to experimental data, presenting two distinct adsorption regions for both pH 4 and pH 5, showing that the adsorptive phenomenon happens in two distinct stages. From the obtained data, the isotherms were constructed and two linear portions for each value of the examined pH were observed, and similar adsorptive behavior were verified. The adsorption sites for the curve inferior region presented a greater bonding energy and low adsorption capacity, when they were compared with the adsorption sites of that region in the curve, which corresponds to high concentrations of copper ions in the equilibrium solution.

INTRODUÇÃO

1. Matéria orgânica do solo, extração e purificação de ácidos húmicos

Matéria orgânica é um dos constituintes do solo representado por resíduos animais e vegetais, em diversos estados de decomposição, sendo esses materiais continuamente degradados, pela ação de microorganismos¹. A matéria orgânica do solo muitas vezes é dividida em substâncias humificadas e não-humificadas. As substâncias humificadas são a humina, os ácidos húmicos e os ácidos fúlvicos. Apresentam-se como uma mistura de complexos muito estáveis, de alto peso molecular, de coloração castanho-escuro, cujas estruturas possuem grande quantidade de anéis benzênicos condensados ou ligados por átomos de oxigênio. Possuem, ainda, um grande número de grupamentos carboxílicos e hidroxilas fenólicas nas superfícies^{2,3}. As substâncias húmicas se apresentam, no solo, como a fração orgânica mais estabilizada e, em consequência dessa estabilidade, vêm constituir a reserva orgânica do solo².

Deve-se considerar que a origem, assim como as rotas biossintéticas da formação das substâncias húmicas, ainda não estão bem esclarecidas⁴. Além disso, as estruturas das substâncias húmicas não são bem definidas e apresentam grande variabilidade. Portanto, sua classificação é baseada em extratores ácidos ou alcalinos².

Ácidos húmicos constituem a fração do húmus, que é solubilizada por reagentes alcalinos, principalmente NaOH, e precipita em meio ácido. Ácidos fúlvicos constituem a fração que permanece solúvel após a precipitação dos ácidos húmicos, enquanto que a humina é a fração insolúvel tanto em meio alcalino quanto em meio ácido². Os ácidos húmicos geralmente exibem alta taxa de carbono (41-57 dag kg⁻¹). Os ácidos fúlvicos distinguem-se dos ácidos húmicos pelo alto teor de oxigênio e baixo teor de hidrogênio e nitrogênio³. Na literatura, existe controvérsia a respeito do extrator mais conveniente para a extração da matéria orgânica de solos e sedimentos. Soluções alcalinas são os extratores mais amplamente usados. Entretanto, em razão do elevado pH em que a extração se processa, esses extratores podem oxidar e hidrolisar componentes da matéria orgânica^{2,6}. Apesar disto, alguns estudos demonstraram que não ocorrem alterações apreciáveis da matéria orgânica extraída com NaOH 0,5 mol L⁻¹ em atmosfera inerte de nitrogênio⁵, em comparação ao extrato obtido a partir de extração com HCl 0,1 mol L⁻¹.

As substâncias húmicas extraídas são geralmente purificadas com solução diluída de HF-HCl, com o objetivo de dissolver os minerais de argila que ainda restarem após a extração. Apesar de seu uso, os dados disponíveis sobre a modificação da estrutura dos ácidos húmicos são limitados. Outra alternativa, após a extração e o tratamento com solução diluída de HF-HCl, é dialisar a amostra contra água deionizada². A diálise consiste em eliminar cloretos e outras impurezas dos ácidos húmicos contidos em sacos de diálise, cuja retenção é acima de 12 kDa, mergulhada em água deionizada.

O critério indispensável para escolha do melhor método de extração é produzir substâncias húmicas inalteradas e livres de contaminantes inorgânicos. Grande quantidade de substâncias húmicas são extraídas, quando utilizada a mistura pirofosfato de sódio e hidróxido de sódio, em pH em torno de 13⁶.

Uma das maiores limitações nos trabalhos de pesquisas com ácidos húmicos de origem comercial é a falta de informação sobre a sua origem e o método de extração utilizado⁷. Entretanto, vários estudos de caracterização e

interação com metais têm sido realizados, tanto em ácido húmico comercial quanto em purificado de solos, sedimentos e turfas. Por causa das diferenças nas características químicas, físicas e biológicas, na composição e estrutura, os ácidos húmicos não são recomendados para serem usados como análogos aos naturais para estudos ambientais⁸. No entanto, estudos têm demonstrado que a interação de metais e ácidos húmicos de produtos comerciais (Fluka e Aldrich), e ácido húmico purificado de solos, são semelhantes⁹.

2. Substâncias húmicas - sua importância

As substâncias húmicas desempenham importante papel no ambiente por suas várias características, dentre as quais, a de ajudar na germinação de sementes, aumentando a retenção de calor pelo solo, graças à coloração tipicamente escura que possuem. Atuam também no aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) e na capacidade tampão do solo. Pela alta capacidade de retenção de água, até vinte vezes a sua massa, evitam o escoamento, sendo, portanto, importantes na conservação do solo contra a erosão. Ao se combinarem com argilas ou minerais, cimentam as partículas do solo em agregados e permitem as trocas de gases, aumentando a permeabilidade. A mineralização da matéria orgânica libera íons NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} , nutrientes importantes para o crescimento das plantas. Outra importante propriedade das substâncias húmicas é a capacidade de interagirem com íons metálicos para formação de complexos de diferentes estabilidades e características estruturais. Essa capacidade deve-se ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como carboxílicos, hidroxilas fenólicas e carbonilas^{2,3}.

As substâncias húmicas interagem também com óxidos, hidróxidos, minerais e compostos orgânicos, incluindo poluentes tóxicos, para formar substâncias solúveis e insolúveis, em água, de diferentes estabilidades química e biológica¹⁰.

As propriedades terapêuticas dos ácidos húmicos incluem: características antiviral, antiinflamatória, estrogênica e fibrinolítica, e atividade nas ligações com metais pesados. Atividades similares têm sido atribuídas ao ácido húmico sintético (polímeros fenólicos), o qual é sintetizado pela polimerização oxidativa do o- e p-hidroxifenóis. Em contraste, aos ácidos húmicos naturais, os sintéticos podem variar pela seletividade do composto fenólico básico e melhorar sua indicação terapêutica¹¹.

As substâncias húmicas também se mostram promissoras no controle da poluição ambiental. Partindo desse pressuposto, verificou-se que os ácidos húmicos e seus derivados ligaram-se a metais pesados, em águas residuárias, resultando na retenção de Zn (98 dag kg⁻¹); Cd (99,7 dag kg⁻¹); e Cu (99,4 dag kg⁻¹)¹².

3. Nutrientes e metais

O mais importante processo químico que afeta o comportamento dos metais no solo é a adsorção dos mesmos no sistema sólido-solução. Esse processo controla a concentração dos íons metálicos na solução do solo e exerce grande influência sobre a absorção desses íons pelas plantas. Muitos mecanismos estão envolvidos na adsorção dos íons metálicos, incluindo troca catiônica, adsorção específica e complexação orgânica¹³. Os nutrientes tornam-se indisponíveis para as plantas, por meio de processos como precipitação, reações de adsorção e fixação iônica nas superfícies dos minerais argilosos¹⁴.

A distribuição de diferentes espécies químicas de um determinado metal em solo depende do pH; do potencial redox; da textura; da composição mineralógica; da CTC; da quantidade e do tipo de compostos orgânicos, na fase sólida e na solução do solo; da competição por sítios de adsorção e quelação, além das características químicas do próprio metal⁴.

4. Interações do íon Cu^{2+} com a matéria orgânica

A matéria orgânica forma complexos e quelatos com o cobre, principalmente por meio de seus grupos carboxílicos e fenólicos. Alguns tipos de agentes complexantes ou quelantes atuam no sentido de formar compostos de baixa solubilidade e, neste caso, também existem situações favoráveis e desfavoráveis quanto à contaminação do meio ambiente. A formação de compostos organometálicos insolúveis evita que o metal alcance lençóis freáticos, e este é um importante aspecto para a qualidade ambiental³.

De modo geral, o quelato é formado quando duas ou mais posições coordenadas em torno do íon metálico são ocupadas por grupos doadores de um ligante simples, de modo a formar um anel interno na estrutura. As ligações no composto complexado são ligações covalentes, sendo, portanto, mais fortes do que a eletrostática^{2,3}. Podem ocorrer dois tipos de quelação entre ácidos fúlvicos e metais. A mais importante é a que ocorre quando o íon Cu^{2+} reage com grupos carboxílicos e fenólicos, formando um anel de seis membros, garantindo uma maior estabilidade, Figura 1(a). Na outra, de menor importância, somente grupos carboxílicos participam das estruturas de anel de sete membros, o que confere uma menor estabilidade à molécula Figura 1(b)².

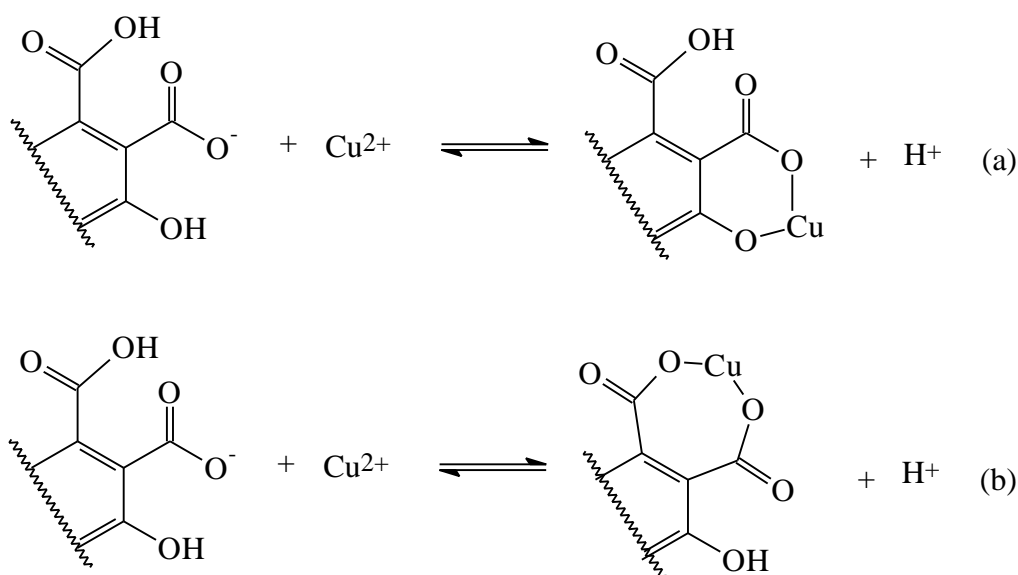


Figura 1 - Mecanismo de quelação entre íons Cu^{2+} e ácidos fúlvico: a) formação de um anel de seis membros, b) formação de um anel de sete membros.

5. Adsorção de metais em ácidos húmicos

Vários estudos têm sido realizados para verificar a interação das substâncias húmicas com metais, como a interação de íons divalentes de Co, Cu, Mn, Ni e Zn com ácidos húmicos extraídos de sedimentos marinhos e de turfa purificados^{15,16}, e a interação de metais com ácidos húmicos extraídos de solos e purificados^{17,18}.

Com o gradativo aumento de pH, o metal vai sendo mais fortemente retido pelos sítios de ligação das moléculas húmicas e, conseqüentemente, sua concentração na solução vai diminuindo, até um valor ou faixa de pH característico de cada elemento, denominado “pH de adsorção máxima”¹⁸. A adsorção varia de acordo com o pH, a concentração e o tipo de metal. Uma das maneiras de se expressar esse comportamento é a partir do uso de isothermas de

adsorção. As mais utilizadas para esse propósito são as isotermas de Langmuir e de Freundlich.

A equação de Langmuir é fácil de ser aplicada, para descrever a adsorção de íons no solo, e fornece parâmetros por meio dos quais algumas propriedades do solo podem ser interpretadas¹⁹.

Inicialmente, esses estudos foram voltados para explicar a adsorção de ânions, principalmente fostato²⁰, utilizando-se modelos que procuravam descrever a adsorção de P, no solo, a partir da isoterma de Langmuir. A forma hiperbólica desta equação é a seguinte:

$$x/m = abC/1 + aC$$

em que

x/m = quantidade do íon adsorvido por unidade de solo;

C = concentração do íon na solução de equilíbrio;

b = adsorção máxima; e

a = constante relacionada à energia de ligação.

A forma linearizada desta equação está apresentada abaixo:

$$C/x/m = 1/b.a + C/b.$$

As vantagens na utilização desta equação estariam na facilidade com que seus coeficientes seriam obtidos, pois, na forma linearizada, a equação fornece uma reta cuja inclinação é o inverso da adsorção máxima e a interseção com o eixo y fornece $1/b.a$, de onde se calcula o valor de a ²¹.

A equação de Freundlich vem sendo empregada há mais tempo, mas tem sido criticada por seu aspecto empírico e por não se basear em modelos físicos²², sendo a forma linearizada desta isoterma:

$$\log x/m = \log K + 1/n \log C$$

em que

x/m = quantidade do íon adsorvido por unidade de solo;

C = concentração de equilíbrio; e

K e $1/n$ = são constantes que variam de solo para solo.

Esses modelos matemáticos que descrevem a adsorção de íons por solos ajudam a interpretar algumas propriedades dos mesmos e permitem conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção, o que vem reforçar o uso de tais modelos²³.

As isotermas de adsorção são muito usadas nos estudos das interações entre metais pesados-solo-sedimento. Nestes casos, a isoterma de Langmuir é de particular utilidade pois fornece a capacidade máxima de adsorção do metal no solo e a constante relacionada com a energia de ligação do processo adsorvido^{24,25}. O comportamento de adsorção de íons Na, Cs, Sr, Cu, Ni e Pb, em ácidos húmicos, foi investigado por meio de experimentos com injeção em fluxo contínuo (CFSC), cujos resultados foram descritos com a equação de Langmuir²⁶. A isoterma de Freundlich também tem sido utilizada para interpretar os dados de estudos da adsorção-dessorção da trifluralina (α, α, α , trifluor-2,6-dinitro-N, N-dipropil toluidina) em solo e em ácidos húmicos²⁷

Sendo os ácidos húmicos um constituinte do solo, de fundamental importância para o desenvolvimento das culturas, torna-se muito importante conhecer o seu comportamento adsorvido frente aos nutrientes essenciais para as plantas e metais pesados. O desenvolvimento desses estudos pode ser realizado por meio de isotermas, principalmente a de Langmuir, pois esse modelo permite estimar qual a capacidade tampão dos ácidos húmicos presentes no solo, e a qual energia esse íon pode estar ligado a ele.

O objetivo desta pesquisa foi investigar o comportamento de adsorção do íon Cu^{2+} por ácidos húmicos de origem comercial, com e sem prévia diálise, por meio do modelo matemático descrito pela equação de Langmuir.

MATERIAL E MÉTODOS

Tratamento inicial da amostra

Diálise

Uma amostra de 10,0 gramas de ácidos húmicos de origem comercial (Fluka AG) foi dialisada em saco de diálise da marca INLAB (largura 33 mm e diâmetro 21 mm; retenção acima de 12 kDa), contra água deionizada, por aproximadamente 21 dias. Posteriormente, a amostra foi seca a 50°C, em banho-maria, resfriada em dessecador, e triturada.

Caracterização física e química da amostra

Cinzas

Amostras de 100 mg de ácidos húmicos, dialisadas e sem dialisar, foram calcinadas por duas horas, a 800°C. Por diferença de peso das amostras de ácidos húmicos, antes e após a calcinação, determinou-se o teor de cinzas²⁸.

Determinação de metais

Método da abertura total:

Transferiram-se porções de 50 mg de amostras de ácidos húmicos, dialisadas e sem dialisar, para béquers de 250 mL, juntamente com 5 mL de HNO₃ concentrado, os quais foram levados, em seguida, para uma chapa aquecedora, onde as misturas foram digeridas a 200°C. Após a secagem, sem calcinar, adicionaram-se alíquotas de 10 mL de HClO₄ concentrado, levando essas misturas, novamente, até quase secura. Repetiu-se a última operação por mais duas vezes. Após a digestão das amostras, adicionou-se aos béquers alíquota de 10 mL de HNO₃ concentrado até quase secura. Repetiu-se o procedimento mais uma vez, deixando-se as misturas evaporarem até a metade do volume inicial. Transferiram-se as soluções obtidas para balões volumétricos de 25 mL, e aferiram-se os volumes com água deionizada. As concentrações de Ca, K, Mg, Al, Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni e Cr foram determinadas nos filtrados.

Difração de raios-X

Os difractogramas foram obtidos, utilizando-se um tubo de radiação de Cu- α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), a 35 kV e 25 m \AA . A exposição das amostras de ácidos húmicos de origem comercial, sem dialisar e dialisadas aos raios-X, deu-se em ângulos de 2θ , de 4 a 40^o²⁹.

Adsorção de íons Cu²⁺ em ácidos húmicos

Avaliação da precipitação de íons Cu²⁺

A fim de se observar se os íons Cu²⁺ precipitam em presença de ácidos húmicos, competindo com o processo de adsorção, transferiu-se alíquota de 10 mL de solução de nitrato de cobre 100 mg L⁻¹ para tubos de centrífuga de 50 mL, corrigindo-se o pH para 5±0,2 com solução de NaOH ou HCl, ambos na concentração de 0,1 ou 0,01 mol L⁻¹. Os volumes foram completados para 30 mL, com água deionizada, passando-se o volume final para 33,33 mg L⁻¹ e, em seguida, a solução foi agitada por sete horas. Após centrifugação, por 20 min, a 3.000 rpm, procedeu-se a filtração em papel-filtro. A concentração de íons Cu²⁺ foi então determinada na solução.

Oxidação destrutiva

A fim de confirmar a concentração do cobre retido nos ácidos húmicos, após o processo de adsorção, o material foi digerido por oxidação, determinando-se, em seguida, a concentração de íons Cu²⁺ em solução. Para isso, adicionou-se às porções de 5,0 mg de amostras de ácidos húmicos dialisadas e não-dialisadas, alíquota de 10 mL de solução de nitrato de cobre na concentração de 100 mg L⁻¹. Ajustou-se o pH para 5, com solução de NaOH ou HCl, ambos na concentração de 0,1 ou 0,01 mol L⁻¹. Completou-se o volume final de cada tubo para 30 mL, com água deionizada, passando-se a concentração final para 33,33 mg L⁻¹. Agitou-se por sete horas em agitador magnético, à temperatura ambiente, anotando-se o pH ao final do tempo. Centrifugou-se a 3.000 rpm, por 20 min, e filtrou-se em papel-filtro. Determinou-se, então, a concentração de íons Cu²⁺ em suspensão. Após essa etapa, secaram-se os resíduos a 50°C, em banho-maria, pesando-os, posteriormente, em béquer de 250 mL. Adicionou-se alíquota de 10 mL de solução de HNO₃ 1 mol L⁻¹ e, também, 5 mL de solução de H₂O₂ a 30

dag L⁻¹ (p/v). As misturas, sob digestão, foram aquecidas a 70°C, e adicionou-se outra alíquota de 5 mL de H₂O₂ a 30 dag kg⁻¹. Esfriou-se e filtrou-se em papel-filtro, determinando-se a concentração de cobre no filtrado.

Adsorção em função do tempo

Pesaram-se, em tubos de centrífuga de 50 mL, porções de 5,0 mg de amostras de ácidos húmicos, dialisadas e sem dialisar, adicionando-se a essas alíquota de 10 mL de solução de nitrato de cobre, contendo 100 mg L⁻¹ do íon. Ajustou-se o pH para 5±0,2 com solução de NaOH ou HCl, ambos na concentração de 0,1 ou 0,01 mol L⁻¹. Completou-se o volume final do tubo para 30 mL, com água deionizada, passando-se a concentração final para 33,33 mg L⁻¹. Em seguida, as suspensões foram agitadas em agitador magnético, à temperatura ambiente, variando-se o tempo de agitação entre 0-48 h, sendo retiradas amostras em intervalos de 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 19, 24, 36 e 48 h. Os valores de pH das suspensões foram, então, anotados. Centrifugaram-se as suspensões a 3.000 rpm, por 20 min, filtrando-as, posteriormente, em papel-filtro. Determinou-se, então, a concentração de cobre na solução. A quantidade de cobre adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a determinada na solução de equilíbrio (filtrado).

Adsorção em função do pH

Pesaram-se, em tubos de centrífuga de 50 mL, porções de 5,0 mg de amostras de ácidos húmicos, dialisadas e sem dialisar, adicionando-se a essas alíquota de 10 mL de solução de nitrato de cobre, contendo 100 mg L⁻¹ do íon. Ajustou-se o pH para valores entre 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; e 11,0, com solução de NaOH ou HCl 0,1 ou 0,01 mol L⁻¹. Completou-se o volume final do tubo para 30 mL, com água deionizada. Em seguida, as suspensões foram

agitadas em agitador magnético, à temperatura ambiente, sendo a amostra de ácidos húmicos de origem comercial, sem dialisar, agitada por duas e sete horas e a amostra dialisada, por sete horas, anotando-se o pH ao final do tempo. Centrifugaram-se as suspensões a 3.000 rpm, por 20 min. As mesmas foram filtradas, posteriormente, em papel-filtro. Determinou-se, então, a concentração de cobre na solução. A quantidade de cobre adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a determinada na solução de equilíbrio (filtrado).

Adsorção para a construção da isoterma de Langmuir

Transferiram-se porções de 5,0 mg de amostras de ácidos húmicos, sem dialisar e dialisadas, para tubos de centrífuga de 50 mL; adicionou-se às mesmas alíquota de 10 mL das soluções de nitrato de cobre, nas concentrações de íons Cu^{2+} , variando entre 0,0 e 450,0 mg L^{-1} . Ajustou-se o pH para $4\pm 0,2$ e $5\pm 0,2$ com solução de NaOH ou HCl, ambos na concentração de 0,1 ou 0,01 mol L^{-1} e elevou-se o volume para 30 mL, com água deionizada, passando-se a concentração final para valores variando entre 0,0 e 150 mg L^{-1} . Agitou-se por sete horas, anotando-se o pH ao final do tempo. Centrifugaram-se as suspensões a 3.000 rpm, por 20 min, filtrando-se as mesmas, posteriormente, em papel-filtro. Determinou-se, então, a concentração de cobre na solução. A quantidade de cobre adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a determinada na solução de equilíbrio (filtrado).

Extração de íons Cu^{2+} pré-adsorvidos nos ácidos húmicos

Com o objetivo de verificar o tipo de ligação química que ocorre entre os ácidos húmicos e os íons Cu^{2+} , foram pesadas porções de 5,0 mg de amostras de ácidos húmicos, sem dialisar e dialisadas, em tubos de centrífuga de 50 mL. Adicionou-se alíquota de 10 mL de solução de cobre 16,0 mg L^{-1} e 80,0 mg L^{-1} ,

separadamente. Corrigiu-se o pH para 5 com solução de NaOH ou HCl, ambos na concentração de 0,1 ou 0,01 mol L⁻¹ e completou-se o volume para 30 mL, com água deionizada, passando-se a concentração final para 10,66 e 26,66 mg L⁻¹, respectivamente. Centrifugaram-se as suspensões a 3.000 rpm, por 20 min, removendo-se os sobrenadantes. Adicionaram-se ao resíduo, separadamente, alíquotas de 25 mL de soluções extratoras (NaCl 0,5 mol L⁻¹; MgCl₂ 0,5 mol L⁻¹; Na₄P₂O₇ 0,1 mol L⁻¹ e Na₂EDTA 0,05 mol L⁻¹). Os tubos contendo as misturas foram agitados em agitador magnético durante 15 h, à temperatura ambiente. Centrifugaram-se as suspensões a 3.000 rpm, por 20 min, sendo as amostras filtradas em papel-filtro, e a concentração de cobre foi determinada no filtrado.

Aparelhagem e determinações

Para leitura de pH, utilizou-se potenciômetro da Tecnow, modelo IRIS 7, digital, equipado com eletrodo indicador de vidro e eletrodo de referência de prata-cloreto de prata, combinado.

Para os estudos de difração de raios-X, foi utilizado o aparelho da marca Rigaku Radiation Shield (Geigerslex).

Para a centrifugação das amostras, foi utilizado centrífuga da marca FANEM, modelo 215.

As concentrações dos metais foram avaliadas em espectrofotômetro de absorção atômica Carl Zeiss JENA, modelo AAS3, equipado com corretor de fundo, por aspiração direta das soluções aquosas em chama ar-acetileno. O Al foi determinado em chama óxido-nitroso-acetileno. Os elementos Na e K foram determinados por fotometria de chama, nesse mesmo equipamento.

Foram realizados ensaios em branco para verificar qualquer contaminação. Todos os experimentos foram conduzidos em triplicatas.

Materiais e reagentes

Todos os materiais de vidro e de polietileno foram lavados com detergente, enxaguados em água corrente, colocados em banho de ácido nítrico 10 dag kg¹ e posteriormente lavados com água deionizada.

Todos os reagentes usados foram de grau analítico, de marca Merck ou de pureza equivalente. Em todas as etapas que envolveram filtração, o papel-filtro utilizado foi da marca Whatman N° 541.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização física e química dos ácidos húmicos

Com a finalidade de comparar a adsorção de íons Cu^{2+} , em amostra de ácidos húmicos comercial, sem prévia diálise e dialisada, realizou-se a diálise em uma porção da amostra. O processo de purificação foi realizado em béquer de 4 L, contendo 3.800 mL de água deionizada. A solução resultante tornou-se amarelada, por este motivo a troca de água foi feita inicialmente a intervalos de uma hora, durante a primeira semana, e de 12 h nas duas últimas semanas.

Foi realizado um teste preliminar para verificar a presença de impurezas, como o íon cloreto, pela adição de algumas gotas de solução de AgNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em uma alíquota da água, nas primeiras 48 h, com intervalos iniciais de uma hora, durante 14 h, sendo, após esse tempo, o intervalo mudado para oito horas, durante dois dias. Após esse período, não foi mais detectada a presença desse íon. A solução resultante da diálise apresentou, nas primeiras duas semanas, uma coloração amarelada, possivelmente resultante da presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Por isso, o processo de diálise prosseguiu por 21 dias, tempo suficiente para que a água correspondente à solução resultante da diálise ficasse clara e límpida. O pH inicial da água, após uma hora de diálise, foi 4,48 e, no final do processo, 4,82.

Esse processo que objetivou a redução do teor da cinzas na amostra de ácidos húmicos, a partir da indicação do rótulo do fabricante (20 dag kg⁻¹), mostrou redução para 12,4 dag kg⁻¹ e 11,3 dag kg⁻¹ para os ácidos húmicos, sem dialisar e dialisados, respectivamente. Os ácidos húmicos apresentam, geralmente, alta porcentagem de cinzas. Em estudos comparativos entre ácidos húmicos de origem comercial e purificados de solos, foram pesquisados vários ácidos húmicos, dentre os quais os da marca Fluka/Tridom, cujo teor de cinzas foi 32,82 dag L⁻¹, reduzindo-se aproximadamente 80 dag kg⁻¹ após purificação⁷. Portanto, somente a diálise não foi suficiente para diminuir a quantidade de cinzas na amostra, devendo, portanto, em trabalhos futuros, usar-se este procedimento como complemento de outros processos de purificação. Os estudos de adsorção podem sofrer interferência por alta concentração de cinzas³⁰. Vários métodos de purificação têm sido propostos na literatura, onde a concentração em dag kg⁻¹ de cinzas permanece inferior a 1³¹.

As substâncias húmicas podem reter em sua estrutura diversos íons metálicos que determinam a pureza da amostra³. Portanto, torna-se importante conhecer as concentrações metálicas. Os resultados confirmam que somente a diálise não foi capaz de purificar a amostra, pois não houve redução significativa nas concentrações de íons metálicos. Somente os íons K⁺ e Co²⁺ diminuíram sua concentração; os demais íons se mantiveram presentes em concentrações um pouco abaixo das originais (Tabela 1).

Em estudos de caracterização de ácidos húmicos e fúlvicos, foram encontradas as seguintes concentrações, em µg g⁻¹, para a amostra de ácido húmico da marca Aldrich, sem purificar: Al (2.950), Ca (9.931), Cr (15,2), Fe (12.207), Mg (698) e Co (2,5), ocorrendo após o processo de purificação, redução significativa na concentração destes metais³².

Buscando conhecer também outros tipos de impurezas minerais, que poderiam interferir no processo de adsorção, realizou-se a determinação do constituinte mineral por difração de raios-X como mostra a Figura 1. Os espaçamentos interplanares observados por essa técnica (Figura 1), 2,5 a 3,8 nm,

para amostra de ácidos húmicos sem dialisar, indicam somente a presença de halita - cloreto de sódio. Quando se observa a Figura 2, da difração de raios-X, dos ácidos húmicos de origem comercial dialisados, nota-se a ausência desse contaminante, confirmando que a diálise pode ser um instrumento complementar, não devendo ser descartada do processo de purificação. No entanto, o processo de purificação pode alterar a estrutura química dos ácidos húmicos².

Tabela 1 - Concentração de metais nos ácidos húmicos de origem comercial sem dialisar e dialisados ($\mu\text{g g}^{-1}$)^a

Metal	Concentração (sem diálise)	Concentração (dialisada)
Ca	12513±302	10372±487
K	648±19	377±1
Mg	704	663
Al	2881±26	2484,9±8
Fe	11872±42	10.642±1115
Mn	32,2±1,3	26,9±1,2
Co	6,54	2,98
Cu	ND ^b	ND
Zn	ND	ND
Pb	ND	ND
Cd	ND	ND
Ni	ND	ND
Cr	ND	ND

^a Média de três repetições \pm desvio-padrão (exceto para Co, duas repetições).

^b Não-detectado.

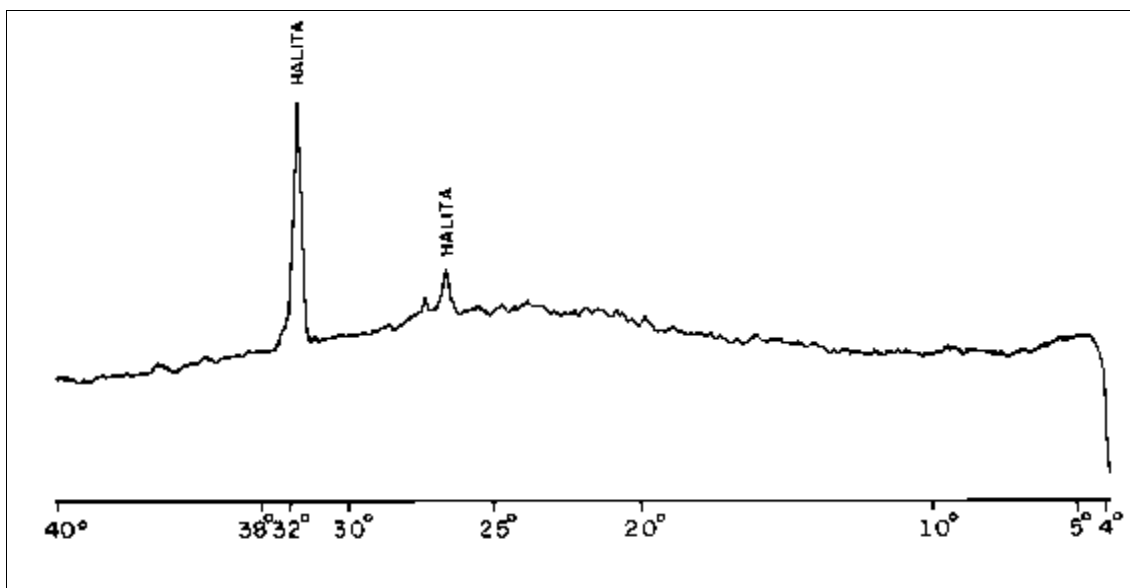


Figura 1 - Difractograma de raios-X de ácidos húmicos de origem comercial sem dialisar.

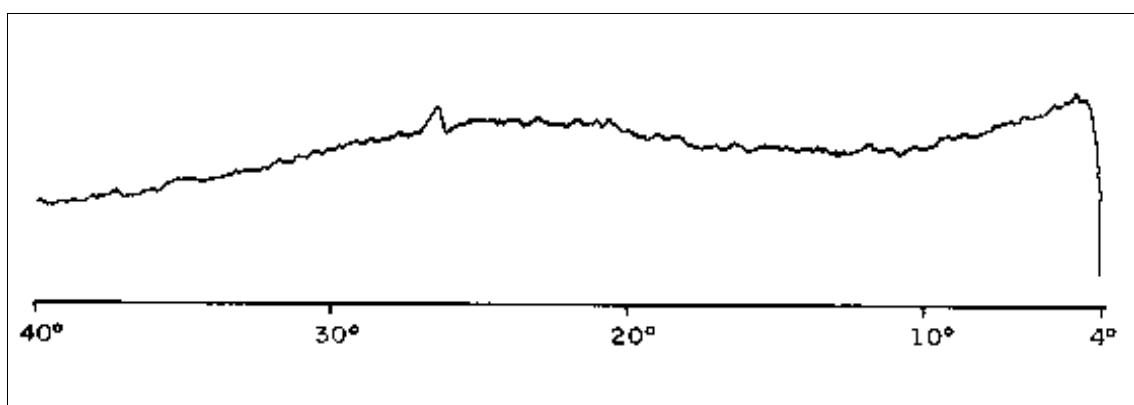


Figura 2 - Difractograma de raios-X de ácidos húmicos de origem comercial dialisados.

Adsorção de íons Cu^{2+} em ácidos húmicos

Vários estudos de adsorção têm sido realizados para verificar a interação de íons metálicos com ácidos húmicos^{16,18,33}. Nesses trabalhos, os experimentos de adsorção foram realizados em suspensões de ácidos húmicos $0,5 \text{ g L}^{-1}$. No entanto, pipetar alíquota dessas suspensões, contendo exatamente a mesma massa de ácidos húmicos, é operacionalmente difícil. Portanto, neste trabalho utilizaram-se, como substrato para a adsorção de íons Cu^{2+} , amostras de ácidos húmicos na forma sólida, por pesagem de 5 mg cada porção.

Estudos de precipitação de íons Cu^{2+}

A formação de precipitados poderia interferir nas reações dos metais com os ácidos húmicos. Por isso, foram feitos testes em branco de precipitação de íons Cu^{2+} na ausência de ácidos húmicos. Constatou-se que houve formação de um precipitado azul de hidróxido de cobre em pH 7. Cálculos baseados no valor do K_{ps} desse composto mostraram que nas concentrações de cobre, utilizadas neste estudo, o íon Cu^{2+} precipitará a partir de pH próximo de 5,5. Embora a precipitação não tenha sido observada visualmente nesse pH, esse valor não foi utilizado para os experimentos de adsorção neste trabalho.

Oxidação destrutiva

Este estudo tem como objetivo verificar se os íons Cu^{2+} adsorvidos nas amostras de ácidos húmicos haviam sido realmente retidos no substrato. A destruição oxidativa do resíduo, realizada após experimentos de adsorção, mostrou que, em média, 95 dag L^{-1} dos íons Cu^{2+} , restantes no substrato, estavam realmente retidos nele.

Adsorção em função do tempo

Realizaram-se experimentos para avaliar o tempo de agitação suficiente para atingir o equilíbrio da reação entre os íons Cu^{2+} e os ácidos húmicos. A Figura 3 mostra, no entanto, que houve grande variação nas percentagens de adsorção com o tempo de agitação. Os formatos das curvas se assemelharam para os ácidos húmicos sem dialisar e dialisados.

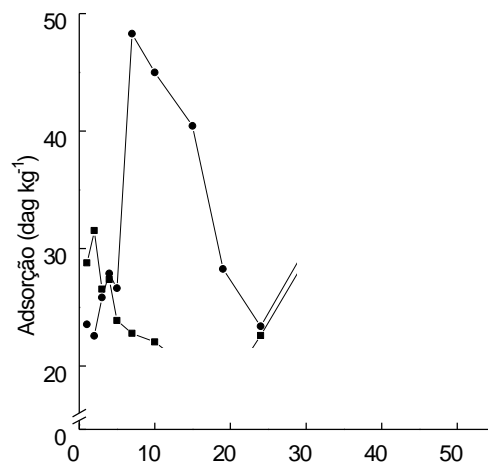


Figura 3 - Adsorção de íons Cu^{2+} em ácidos húmicos de origem comercial: sem dialisar (□); dialisados (●).

Adsorção em função do pH

Como houve variação entre os tempos de equilíbrio das reações para as duas amostras de ácidos húmicos, dialisados e sem dialisar, os experimentos para avaliar a influência do pH na adsorção de íons Cu^{2+} pelos ácidos húmicos sem dialisar foram realizados em duas e sete horas e, na amostra de ácidos húmicos dialisados, em sete horas, para efeito de comparação (Figuras 4 e 5). Em estudos de adsorção de vários íons metálicos, entre eles o Cu^{2+} , em ácidos húmicos

extraídos de solos¹⁷, foi escolhido o tempo de equilíbrio de duas horas, enquanto que, em estudos de adsorção, em ácidos húmicos de origem comercial, foi de 16 horas⁹.

Pode-se observar, nas Figuras 4 e 5, que as curvas apresentam-se em forma de campânula, não se diferenciando significativamente os resultados, quando se comparam os ácidos húmicos dialisados e não-dialisados. Também foi observada a precipitação dos íons Cu^{2+} na presença de ácidos húmicos, na faixa de pH entre 7 e 9.

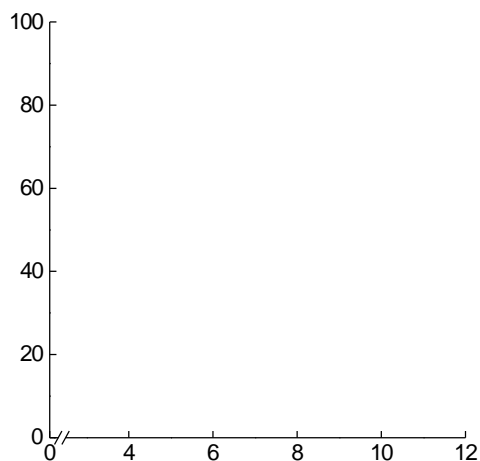


Figura 4 - Adsorção de íons Cu^{2+} em ácidos húmicos de origem comercial, sem dialisar, em função do pH. Tempo de agitação: duas horas (□); Tempo de agitação sete horas (●).

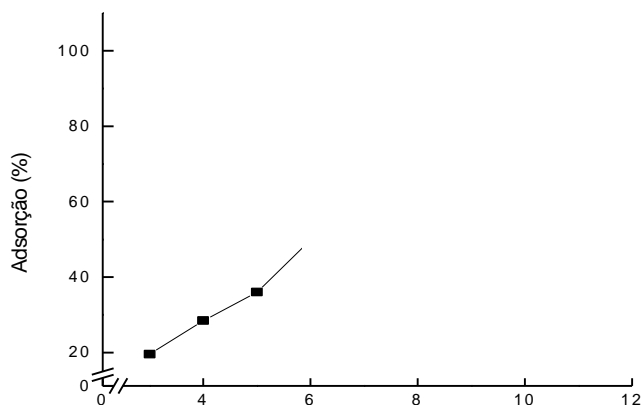


Figura 5 - Adsorção de íons Cu^{2+} em ácidos húmicos de origem comercial, dialisados, em função do pH. Tempo de agitação: sete horas.

A escolha do pH de trabalho baseia-se na disponibilidade dos íons Cu^{2+} em solução e na quantidade de cargas superficiais da fase sólida. Quando o pH é muito baixo, há competição em solução pelos sítios ativos das macromoléculas pelos íons H^+ . Com o aumento do pH, esta competição vai diminuindo e os metais vão sendo mais facilmente retidos, até atingirem os níveis de adsorção máxima. Se, por um lado, a concentração do íon Cu^{2+} em solução aumenta, em valores de baixo pH, por outro lado, ocorrerá diminuição de cargas negativas superficiais pela protonação destas, dificultando o processo de adsorção para valores de pH abaixo de 6. Os formatos das curvas de adsorção dos íons Cu^{2+} , em função do pH, para os ácidos húmicos de origem comercial, sem dialisar, não foram diferentes para os tempos de agitação examinados (Figuras 4 e 5). Em valores de pH em torno de 9, ocorreu redução no valor da adsorção, possivelmente em decorrência da solubilização da matéria orgânica, com conseqüente formação de complexos solúveis de cobre. Altos valores de adsorção entre pH 7 e 9 podem estar relacionados com o processo de adsorção, propriamente dito, ou com a precipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Apesar de os resultados mostrarem que a adsorção de íons Cu^{2+} nesses substratos ocorreu fortemente, em

uma faixa de maior pH, os experimentos para os estudos dos processos de adsorção, usando a isoterma de Langmuir, discutidos a seguir, foram realizados em pH 4 e 5. Os valores de pH, assim escolhidos para a adsorção, estão próximos aos comuns, em solos, sendo sete horas o tempo adequado para a condução dos experimentos, pois nesse pH a adsorção foi similar para as duas amostras.

Isotermas de adsorção de Langmuir

Vários estudos têm demonstrado que a adsorção de íons metálicos por solos e sedimentos seguem as isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir^{23,25}. Entretanto, poucas são as publicações envolvendo adsorção de íons Cu^{2+} por ácidos húmicos de origem comercial e utilizando-se tal isoterma⁸. Desta maneira, a falta de informações mais abrangentes não permite formular conclusões específicas.

Os experimentos de adsorção conduzidos em pH 5 mostraram variação de pH, após as sete horas de agitação da suspensão de ácidos húmicos sem dialisar, entre 4,07 e 5,57, sendo essa variação decorrente da adição de volumes diferentes de alíquotas da solução de íons Cu^{2+} . A isoterma de adsorção de Langmuir na amostra sem dialisar, em pH 5, apresentou duas porções lineares (Figura 6). Resultados semelhantes foram observados em seus estudos de adsorção de zinco por solos¹⁹. Este fato baseia-se na hipótese de que cada porção linear surge de diferentes tipos de sítios de adsorção no solo e que a capacidade máxima de adsorção e o coeficiente para cada tipo de solo podem ser calculados³⁴. Portanto, os sítios de adsorção foram separados em primeira e segunda região, respectivamente.

A capacidade máxima de adsorção “b” dos ácidos húmicos sem dialisar, em pH 5, foi bem maior na 2^a que na 1^a região (Tabela 2). Justamente o contrário aconteceu com valores da energia de ligação “a”, que foram maiores na primeira região, onde os íons Cu^{2+} estão mais fortemente ligados aos ácidos húmicos, o que decorre da maior disponibilidade de sítios de reação. Os valores de alta

energia sugerem que na 1ª região o íon Cu^{2+} está mais fortemente retido, o que pode indicar ligações mais energéticas, como, por exemplo, por complexação. Já na segunda região, como a constante relacionada à energia de ligação é menor, pode-se sugerir a presença de ligação eletrostática ou mesmo por força de van der Waals.

Os experimentos conduzidos na amostra de ácidos húmicos de origem comercial, sem dialisar, em pH 4, mostraram variação de pH, após sete horas de agitação, entre 3,72 e 4,49, sendo essa variação decorrente da adição de volumes diferentes de alíquotas da solução de íons Cu^{2+} , utilizadas no experimento. A isoterma de adsorção de Langmuir, em pH 4, exibiu comportamento similar àquele observado em pH 5; ou seja, duas porções lineares (Figura 7), maior capacidade máxima de adsorção “b” e menor constante relacionada à energia de ligação “a” na segunda região da curva (Tabela 2). Quando se comparam as amostras de ácidos húmicos sem dialisar, nos dois valores de pH, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção em pH 5 foi maior que em pH 4. Por outro lado, a constante relacionada à energia de ligação foi maior em pH 4. Portanto, em pH 5 ocorre maior adsorção de íons Cu^{2+} que em pH 4. Neste valor de pH, os íons Cu^{2+} estão retidos com maior energia, não sendo liberados com facilidade para a solução.

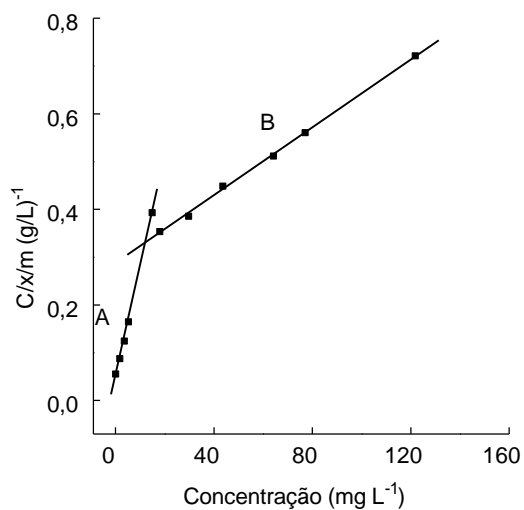


Figura 6 - Adsorção de íons Cu^{2+} para os ácidos húmicos comercial, sem dialisar em pH 5: (A) primeira região de adsorção; (B) segunda região de adsorção.

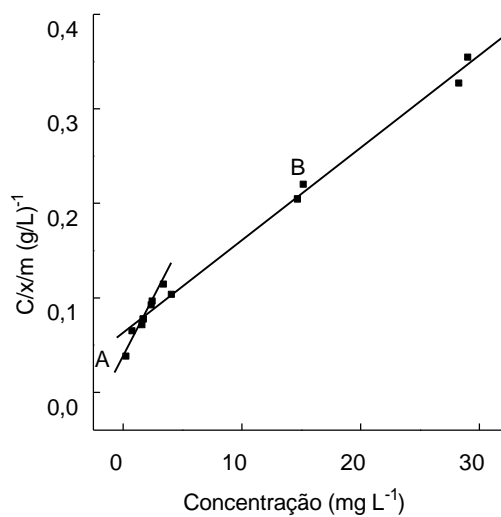


Figura 7 - Isotherma de adsorção de íons Cu^{2+} para os ácidos húmicos de origem comercial, sem dialisar em pH 4: (A) primeira região de adsorção; (B) segunda região de adsorção.

Tabela 2 - Coeficientes da equação de Langmuir, para os ácidos húmicos de origem comercial, sem dialisar

pH 5				
	b (mg g ⁻¹)	a (µg/g) ⁻¹	Equação da reta Y =A+BX	Coeficiente de correlação (R ²)
1 ^a região	44,17	0,45	0,05065 + 0,02264.X	0,99
2 ^a região	280,89	0,01	0.28599+ 0.00356.X	0,99
pH 4				
1 ^a região	40,61	0,73	0,03352 + 0,02462.X	0,99
2 ^a região	101,8	0,16	0,06154 + 0,00982.X	0,99

Os experimentos de adsorção de íons Cu²⁺ para os ácidos húmicos dialisados em pH 5 mostraram variação de pH, após sete horas de agitação, entre 3,93 e 5,35, sendo esta variação decorrente da adição de volumes diferentes de alíquotas da solução de íons Cu²⁺ utilizadas nos experimentos. A isoterma de adsorção dos íons Cu²⁺ da amostra dialisada, em pH 5, foi semelhante ao da amostra sem dialisar, ou seja, foram formadas duas regiões distintas (Figura 8). Nesse valor de pH, a capacidade máxima de adsorção “b” foi maior na amostra sem dialisar e a constante relacionada à energia de ligação “a” foi maior na amostra dialisada (Tabela 2 e 3).

Os experimentos de adsorção conduzidos em pH 4, na amostra de ácidos húmicos dialisada, mostraram variação de pH, após sete horas de agitação, entre 3,66 e 4,54, sendo essa variação decorrente da adição de volumes diferentes de alíquotas da solução de íons Cu²⁺ utilizadas nos experimentos. O comportamento adsorptivo foi semelhante ao pH 5 (Figura 9). Comparando-se as duas amostras de ácidos húmicos, nesse mesmo valor de pH, verificou-se que a amostra dialisada apresentou maior capacidade máxima de adsorção “b”, e a constante relacionada à energia de ligação “a” foi maior na amostra de ácidos húmicos sem dialisar.

Quando se comparam as duas amostras, nos dois valores de pH, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção “b” foi maior em pH 5, e a constante

relacionada à energia de ligação “a” foi maior em pH 4, na amostra de ácidos húmicos, sem prévia diálise. Portanto, é essa amostra de ácidos húmicos que retém maior quantidade de íons Cu^{2+} , e os retém com maior intensidade.

Com estes resultados, verifica-se, portanto, que existe diferença na adsorção, quando se compara a amostra dialisada com a não-dialisada, mostrando a importância da diálise dos ácidos húmicos nos estudos de adsorção.

Tabela 3 - Coeficientes da equação de Langmuir, para os ácidos húmicos de origem comercial, dialisados

pH 5				
	b (mg g^{-1})	a ($\mu\text{g/g}$) ⁻¹	Equação da reta Y = A+BX	Coefficiente de correlação (R ²)
1 ^a região	52,36	0,45	0,04239 + 0,0191.X	0,99
2 ^a região	271,74	0,02	0,21408+ 0,00368.X	0,99
pH 4				
1 ^a região	45,33	0,42	0,05216 + 0,02206.X	0,99
2 ^a região	144,72	0,06	0,11459+ 0,00691.X	0,99

Em estudos para verificar a interação de vários íons metálicos⁹, entre estes o Cu^{2+} , em ácidos húmicos Fluka AG e Aldrich Cheminal Co., verificou-se que a capacidade máxima de adsorção foi, respectivamente, 51,47 e 33,68 mg g^{-1} , em pH 5.

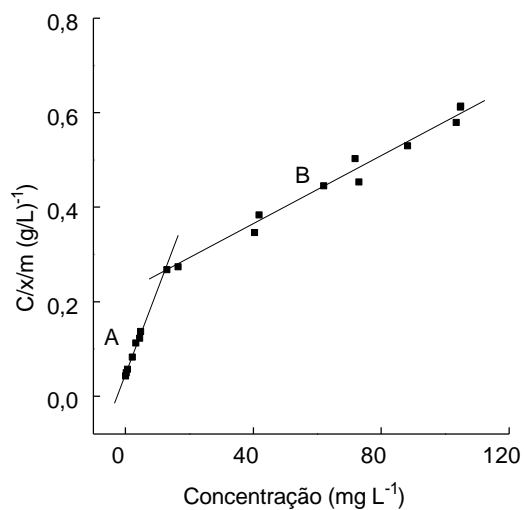


Figura 8 - Isotherma de adsorção de íons Cu^{2+} para os ácidos húmicos de origem comercial, dialisados em pH 5. (A) primeira região de adsorção; (B) segunda região de adsorção.

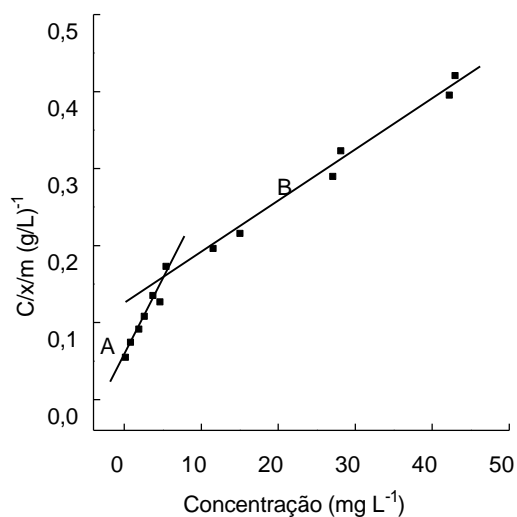


Figura 9 - Isotherma de adsorção de íons Cu^{2+} para os ácidos húmicos de origem comercial, dialisados em pH 4: (A) primeira região de adsorção, (B) segunda região de adsorção

Extração de íons Cu^{2+} pré-adsorvidos em ácidos húmicos

Objetivando verificar que tipo de ligação ocorre entre o íon Cu^{2+} e as moléculas de ácidos húmicos, foram realizados experimentos em que vários extratores químicos foram adicionados aos resíduos de ácidos húmicos contendo íons Cu^{2+} . Escolheram-se as concentrações iniciais de íons Cu^{2+} em que os pontos participavam tanto da primeira quanto da segunda região de adsorção (10,66 e 26,66 mg L^{-1} , respectivamente). Verificou-se que, na concentração que representa o ponto da primeira região (10,66 mg L^{-1}), o íon complexante, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, produziu efeito de extração semelhante ao agente quelante Na_2EDTA , liberando maiores quantidades desse elemento, quando comparados com os extratores NaCl e MgCl_2 (Tabela 4). Resultados semelhantes foram encontrados em estudos de extratores, para a extração de íons bivalentes, entre eles o cobre, pré-adsorvidos em ácidos húmicos purificados de solo³⁵. Os extratores NaCl e MgCl_2 deslocam os íons que estão ligados aos ácidos húmicos por atração eletrostática. O resultado sugere que grande parte desse elemento associou-se às moléculas dos ácidos húmicos por complexação/quelação.

Como dito anteriormente, na primeira região, a energia de ligação entre os íons Cu^{2+} e os ácidos húmicos foi maior que na segunda, isto é, os íons Cu^{2+} estão muito fortemente adsorvidos aos sítios de ligação dos ácidos húmicos. Por outro lado, a capacidade máxima de adsorção foi menor na primeira região, o que pode indicar que existiu menor quantidade de íons Cu^{2+} , competindo com os sítios de ligação. A maior extração pelos íons complexantes pode estar ligada à sua capacidade de romper as ligações de íons Cu^{2+} presentes nessa região. Já na segunda região, maior quantidade de íons Cu^{2+} estava competindo pelos sítios de ligação, ocorrendo maior capacidade máxima de adsorção e redução na extração com extratores complexantes por causa da maior competição (Tabela 4).

Tabela 4 - Extração de íons Cu^{2+} pré-adsorvidos em ácidos húmicos, sem dialisar e dialisados

Região da curva de adsorção	Concentração de íons Cu^{2+} (mg L^{-1})	Solução extratora (mol L^{-1})	Extração (dag kg^{-1})
Amostra sem dialisar			
1 ^a	10,66	NaCl 0,5	40,0
		MgCl ₂ 0,5	50,7
		Na ₂ P ₂ O ₇ 0,1	72,4
		Na ₂ EDTA 0,05	74,7
2 ^a	26,66	NaCl 0,5	31,3
		MgCl ₂ 0,5	38,4
		Na ₂ P ₂ O ₇ 0,1	54,1
		Na ₂ EDTA 0,05	51,8
Amostra dialisada			
1 ^a	10,66	NaCl 0,5	36,1
		MgCl ₂ 0,5	47,6
		Na ₂ P ₂ O ₇ 0,1	68,4
		Na ₂ EDTA 0,05	77,5
2 ^a	26,66	NaCl 0,5	24,5
		MgCl ₂ 0,5	33,0
		Na ₂ P ₂ O ₇ 0,1	50,6
		Na ₂ EDTA 0,05	49,4

CONCLUSÃO

O ajuste da isoterma de Langmuir, na sua forma linearizada, aos dados experimentais, para a adsorção de íons Cu^{2+} , por ácidos húmicos de origem comercial, indica que o sistema sortivo (ácido húmico- Cu^{2+}) comporta-se de acordo com o mecanismo de Langmuir. Nos dois valores de pH estudados (4 e 5), a isoterma de adsorção de Langmuir apresentou duas porções lineares, sendo as mesmas separadas, para o estudo em questão, em primeira e segunda região. Tanto em pH 5, quanto em pH 4, a segunda região foi a que apresentou maior capacidade máxima de adsorção e menor constante relacionada à energia de ligação. Estes resultados podem sugerir que os elevados valores encontrados para a constante relacionada à energia de ligação, na primeira região, pode estar relacionada a interações mais energéticas como, por exemplo, reações de complexação. Já a segunda região, como apresenta valores da constante relacionada à energia de ligação menor, sugere ligações menos intensas, como interações eletrostáticas ou mesmo por força de van der Waals.

Quando se comparam as duas amostras, em pH 5, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção “b” foi maior na amostra sem dialisar, e a constante relacionada à energia de ligação “a” maior na amostra dialisada.

Comparando-se as duas amostras de ácidos húmicos, em pH 4, verificou-se que a amostra dialisada apresentou maior capacidade máxima de adsorção “b”

e a constante relacionada à energia de ligação 'a' foi maior na amostra de ácidos húmicos sem dialisar.

Quando se comparam as duas amostras, nos dois valores de pH, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção "b" foi maior em pH 5, na amostra de ácidos húmicos, sem prévia diálise, e a constante relacionada à energia de ligação "a" foi maior em pH 4, nessa mesma amostra. Isto indica que essa amostra consegue adsorver maiores concentrações de íons Cu^{2+} e os retém com maior energia, dificultando, assim, sua liberação para a solução.

Considerando a similaridade entre os ácidos húmicos de origem comercial e os extraídos de solos, pode-se concluir que, em valores comuns de pH de latossolos, os ácidos húmicos adsorvem altas concentrações de íons Cu^{2+} com alta energia de ligação. Isto implica que o equilíbrio na reação de adsorção dos íons Cu^{2+} , pelos ácidos húmicos do solo, estará deslocado, no sentido da retenção dos íons Cu^{2+} , dificultando sua liberação para o meio. Pode-se verificar a importância desse substrato, presente no solo, quando se refere à adsorção de íons, pois os resultados mostraram altos valores de adsorção como também de energia de ligação. A adsorção torna-se fundamental para o controle da adição de íons, sendo estes micronutrientes ou metais pesados, em altas concentrações ao solo.

REFERÊNCIAS

1. Brady, N.C.; *Matéria Orgânica dos Solos Minerais*; Freitas Bastos; Rio de Janeiro, 1983; 290-322.
2. Stevenson, F.J.; *Húmus Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1982.
3. Tan, K.H.; *Principles of Soil Chemistry*; Marcel Dekker; Inc.: New York, 1992.
4. Egreja Filho, F.B.; Dissertação de Mestrado; UFV; Viçosa, MG, 1993.
5. Schnitzer, M; Skinner, L.; *Can. J. Soil. Sci.* **1980**, 60, 541.
6. Kononova, M.M.; *Soil Organic Matter*; Pergamon Press: Oxford, 1966.
7. Malcoln, R. L.; MacCarthy, P.; *Env. Sci. Technol.*,**1986**, 20, 904.
8. Qiang, T., Xiao-quan, S.; Zheming, N. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, 347, 330.
9. Beveridge, A.; Pickering, W.F.; *Water Air Soil Poll.* **1980**, 14, 171.
10. Schnitzer, M.; *Interactions of Soil Minerals by Organic Acids*. Ed: Huang, P.M.; Schnitzer, M.; SSSA Special Publication n°17, 1986, 77-101.
11. Klöcking, R.; *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*. Ed: Senesi, N.; Miano, T.M. Elsevier Science B. V, 1994. 1242-1257.

12. Gerse, J.; Kreno, R.; Csicsor, J.; Pintér, L.; *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*. Ed: Senesi, N.; Miano, T.M. Elsevier Science B V, 1994, 1297-1302.
13. Alloway, B.J.; *Heavy Metals in Soil*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1993.
14. Cole, D.W.; *Plant and Soil*. **1995**, 168/169, 43.
15. Rashid, M.A.; *Soil Sci*. **1971**, 11, 298.
16. Jordão, C.P.; *Revista Ceres*. 1990, 37, 72.
17. Kerndorff, H. e Schnitzer, M; *Geoch. et Cosm. Acta*. **1980**, 44, 1701.
18. Jordão, C.P.; Costa, E.D.; Brune, W., Goulart, A.T.; *Química Nova*; **1993**,16, 517.
19. Shuman, L.M.; *Soil Sci. Soc. Amer. Proc*. **1975**, 39, 454.
20. Olsen, S.R.; Watanabe, F.S.; *Soil Sci*. **1957**, **21,144**.
21. Cunha, R.C.; Dissertação de Mestrado; Piracicaba, SP, 1989.
22. Gunary, D. J. *Soil Sci*. **1970**, 21, 72.
23. Cunha, R.C.; Camargo, O.A.; Kinjo, T.; *Rev. Bras. Ci. Solo*. **1994**, 18, 15.
24. Shuman, L. M.; *Soil Sci*. **1988**, 146, 248.
25. Duddridge, J.E.; Wainwright, M. *Environm. Poll. (séries B)*, **1981**, 2, 387.
26. Randle, K.;Hartmanm, E.H.; *European J. of Soil Sci*. **1995**, 46, 725.
27. Tavares, M.C.; Landgraf, M.D.; Vieira, E.M.; Rezende, M.O.O., *Química Nova* **1996**, 19. 605.
28. Piccolo, A. *Soil Sci*. **1988**, 146, 418.
29. Franco, I.A.L., Dissertação de Mestrado; UFV; Viçosa, MG, 1991.
30. Thanabalasingam, P.; Pickering, W.F.; *Environment. Poll. (séries B)*, **1986** 12, 233.

31. Malcon, R. L., *J. Res. US. Geol. Surv.* **1976**, 4, 37.
32. Kim, J.I.; Buckau, G.; Li, H.G.; Duschmer, H.; Psarros, N., *Freseius J. Anal. Chem.* **1990**, 338, 245.
33. Jordão, C.P.; Siqueira, R.N.B.; Goulart, A.T. Brune. W.; *Ciência e Cultura*, **1990**, 42, 797.
34. Harter, R.D.; Smith, G.; *Chemistry in the Soil Environment.*; American Society of Agronomy; Madison, 1981, 167.
35. Siqueira, R.N.B.; Jordão, C.P.; Goulart, A.T.; Brune, W.; *Química Nova*, **1989**, 12, 9.

2. RESUMO E CONCLUSÕES

Em estudos ambientais, há a necessidade de se conhecer o comportamento adsorptivo de metais por solos e ácidos húmicos, pois os efeitos desfavoráveis dos metais pesados, e mesmo de micronutrientes em altas concentrações, estão relacionados com a habilidade de o solo adsorver metais.

O estudo de adsorção de íons Cu^{2+} , em latossolo húmico da região de Araponga, MG, e com ácidos húmicos de origem comercial (Fluka AG), sem dialisar e dialisados, foi realizado com o modelo matemático descrito pela equação de adsorção de Langmuir, na sua forma linearizada. Foram obtidos os valores da capacidade máxima de adsorção “b” e da constante relacionada à energia de ligação “a”.

Avaliação da capacidade de troca catiônica, determinação do pH, concentração de carbono orgânico, matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, análise para a determinação da concentração total de metais, análise granulométrica e difração de raios-X foram realizados para a caracterização física e química da amostra de solo.

A CTC efetiva foi menor que a potencial, assim como o pH em água foi maior que em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo o solo estudado considerado ácido. A relação C/N encontrada no solo favorece a sua decomposição. O teor de

matéria orgânica foi considerado alto, enquanto a concentração de fósforo foi baixa. As concentrações totais de metais encontradas mostraram que ferro e alumínio estão acima da Média Mundial. Isto pode ser justificado pelo difractograma de raios-X, onde foram observados minerais que contêm esse elemento, como a hematita (Fe_2O_3) e a goethita (FeOOH). A concentração de alumínio foi maior que a prevista pela Média Mundial, que é de $7,1 \text{ dag kg}^{-1}$. Por meio da análise granulométrica, verificou-se que o solo foi classificado como franco-argilo-arenoso. A fração argila mostrou predominância de minerais silicatados.

Testes preliminares foram desenvolvidos para determinar os valores de adsorção adequados para o tempo de agitação e pH, bem como para a relação massa-volume, com vista à construção das isothermas de Langmuir. Em pH abaixo de 5, houve baixa adsorção; entre pH 7 e 9, a adsorção foi alta, mas pode ser aparente, pois pode estar relacionada com o processo de adsorção propriamente dito e com a precipitação de íons Cu^{2+} . Para valores de pH acima de 9, ocorreu diminuição no processo adsorptivo, devido à solubilização da matéria orgânica com conseqüente complexação do íon Cu^{2+} (complexos solúveis). Os experimentos de adsorção, utilizando-se a construção das isothermas de adsorção de Langmuir, foram conduzidos em pH próximos de 4 e 5, em razão da proximidade dos valores do pH do solo em questão, com agitação por 48 h, e com relação massa do solo/volume da solução de 1:40.

As isothermas de adsorção de Langmuir mostraram que foram obtidas duas porções lineares da curva, podendo isto sugerir que o íon Cu^{2+} estava ligado ao solo de duas formas diferentes (duas regiões). A segunda região de adsorção, nos dois valores de pH estudados, apresentou menor energia de ligação e maior capacidade máxima de adsorção. Como a constante relacionada à energia de ligação é bem maior na primeira região, pode-se supor que nesta região o íon Cu^{2+} está ligado de forma bem intensa, como por exemplo, por complexação. Já a segunda região apresenta valores baixos quando comparados com a primeira região, sugerindo interações menos intensas, como, por exemplo, a eletrostática,

ou mesmo por força de van der Waals. A capacidade máxima de adsorção e a constante relacionada à energia de ligação foram similares nos valores de pH examinados.

Experimentos de diálise, teor de cinzas e determinação da concentração de metais, bem como a verificação de minerais contaminantes, foram realizados para a caracterização física e química da amostra de ácidos húmicos.

Com o objetivo de reduzir o teor de cinzas na amostra de ácidos húmicos de origem comercial, realizou-se a diálise. Para se verificar o efeito da mesma na quantidade de metais presentes, como impurezas, foram realizadas determinações das concentrações totais de metais nas duas amostras de ácidos húmicos, notando-se redução nas concentrações de potássio e cobalto na amostra dialisada. Os difractogramas de raios-X mostraram que a diálise diminuiu o contaminante halita que estava presente na amostra dialisada. Entretanto, a diálise da amostra de ácidos húmicos deve ser utilizada em conjunto com outras técnicas de purificação.

Experimentos preliminares foram também desenvolvidos para determinar as condições de adsorção, como o tempo de agitação e o valor de pH para a construção das isotermas de adsorção de íons Cu^{2+} , em ácidos húmicos. Os resultados dos experimentos para escolha do pH ótimo de adsorção teve o mesmo comportamento que para a amostra de solo. Em pH abaixo de 5, ocorreu baixa adsorção; alta adsorção entre os valores 7 e 9, reduzindo-se novamente em valores de pH acima de 9, sendo, portanto, escolhidos os valores 4 e 5, os quais estão próximos aos do solo e da não-ocorrência de precipitação do íon Cu^{2+} .

As isotermas obtidas para as amostras de ácidos húmicos foram similares àquelas obtidas para amostras de solo: duas porções lineares, energia de ligação maior na primeira região que na segunda, e capacidade máxima de adsorção maior na segunda região. Em pH 5, a capacidade máxima de adsorção “b” foi maior na amostra sem dialisar e a constante relacionada à energia de ligação “a” foi maior na amostra dialisada.

Comparando-se as duas amostras de ácidos húmicos, em pH 4, verificou-se que a amostra dialisada apresentou maior capacidade máxima de adsorção “b”, e a constante relacionada à energia de ligação “a” foi maior na amostra de ácidos húmicos sem dialisar.

Quando se comparam as duas amostras, nos dois valores de pH, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção “b” foi maior em pH 5, na amostra de ácidos húmicos, sem prévia diálise, e a constante relacionada à energia de ligação “a” foi maior em pH 4, na mesma amostra. Isto pode estar indicando que esta amostra consegue adsorver maiores concentrações de íons Cu^{2+} e os retém com alta energia, dificultando, assim, sua liberação para a solução.

Considerando similaridade entre os ácidos húmicos de origem comercial e os extraídos de solos, pode-se concluir que, nos valores de pH presentes nos solos (4 a 5), os ácidos húmicos, presentes nos mesmos, adsorvem maiores concentrações de íons Cu^{2+} , com a alta energia de ligação. Isto dificulta a liberação desse íon para o meio com dificuldade. Assim, pode-se verificar a importância desse substrato, presente no solo, quando refere-se a adsorção de íons, sendo esta fundamental para o controle da adição de íons, micronutrientes ou metais pesados presentes, em altas concentrações no solo, pela adição de fertilizantes ou mesmo de outras fontes que possam trazer esses íons como contaminantes.

Como o objetivo desta pesquisa foi verificar o comportamento adsorptivo dos íons Cu^{2+} , por meio do modelo matemático descrito pela equação de Langmuir, conclui-se, portanto, que a boa relação obtida nos dados, indica que esta técnica foi adequada para os estudos em questão.