

UTILIZAÇÃO DE MODELOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ADSORÇÃO NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO COBRE EM SOLOS ARGILOSOS**Fernando Fabríz Sodré e Ervim Lenzi**

Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá - PR

Antonio Carlos Saraiva da Costa

Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá

Recebido em 19/5/00; aceito em 4/10/00

APPLICABILITY OF ADSORPTION MODELS TO THE STUDY OF COPPER BEHAVIOUR IN CLAYEY SOILS. It was evaluated the applicability of Langmuir, Freundlich and Temkin models to copper adsorption in three classes of soils. Fractions of each soil were added to test tubes containing growing concentrations of the metal in solution. The tubes were shaken and the copper concentrations were determined in the extracts by atomic absorption spectrometry (AAS). The models offered a good fit for the experimental data indicating that presence of silicated clay had high influence on copper sorption. The Langmuir isotherm showed high influence of the organic matter in the absorption phenomenon. It was evidenced the importance of further studies related to Temkin model.

Keywords: adsorption isotherms; heavy metal; tropical soils.

INTRODUÇÃO

Vários estudos ambientais indicam que o homem tornou-se o mais importante fator no ciclo biogeoquímico de metais pesados. A mobilização destes poluentes para a biosfera tem alcançado níveis preocupantes¹. O solo é um componente muito específico da biosfera, pois além de ser um depósito geoquímico de metais contaminantes, controla também o transporte destas substâncias para a atmosfera, a hidrosfera e a biota. A presença destes contaminantes no ambiente possibilita a bioacumulação e a biomagnificação na cadeia alimentar, proporcionando distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. A bioacumulação e a biomagnificação encaregem-se de transformar concentrações normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o próprio homem². Deste modo, a poluição do solo por metais pesados tem sido reconhecida como um importante problema ambiental, podendo ocasionar riscos ainda desconhecidos para a saúde de gerações futuras³.

O cobre, além de ser um metal pesado⁴, atende aos critérios de essencialidade para plantas e microrganismos, sendo classificado como micronutriente. A literatura⁵ descreve a concentração média deste metal no solo como de 20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ com variações na faixa de 6 a 80 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, porém, pode ser acrescido ao meio por resíduos urbanos e industriais, pesticidas e fertilizantes, entre outros². Em grandes concentrações, pode proporcionar efeitos tóxicos ao tecido vegetal e causar a deficiência de outros nutrientes essenciais através de interações antagonicas⁶.

A dinâmica do cobre no solo é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física e mineralógica do solo, a quantidade de matéria orgânica e o pH⁷. Para uma melhor compreensão dos fatores que controlam o comportamento deste metal no solo, faz-se presente um breve comentário a respeito das características químicas e mineralógicas do meio em questão.

O solo pode ser definido como uma mistura de materiais inorgânicos e orgânicos, formados a partir de uma série de processos operantes na superfície terrestre que ocasionam a decomposição de rochas e minerais primários, graças à ação de agentes atmosféricos, físicos, químicos e biológicos. Este conjunto de processos é denominado intemperismo⁸. Em um solo são encontradas três fases fundamentais: a sólida (formada por minerais e pela matéria orgânica), a líquida (solução do

solo) e a gasosa (ar do solo). Os minerais da fase sólida são classificados de acordo com o diâmetro de suas partículas em: areia, silte e argila. Segundo Atkins⁹, um colóide é um sistema de duas fases onde partículas menores que 5 μm encontram-se dispersas em outra substância. Deste modo, os colóides do solo são formados pela interface existente entre a solução do solo e os constituintes da fase sólida do mesmo. Os principais componentes da fração dispersa coloidal dos solos são os materiais orgânicos e os minerais secundários da fração argila (argilominerais expansivos e oxo-hidróxidos de ferro e alumínio). Os minerais da fração silte menores que 5 μm também compõem a interface coloidal do sistema, mas pouco influem nos fenômenos adsorptivos do solo.

Dependendo da natureza do colóide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam uma maior ou menor adsorção do metal. Na matéria orgânica do solo, estes grupos são, principalmente, unidades funcionais carboxílicas e fenólicas que, geralmente, formam estruturas negativamente carregadas¹⁰. A complexação do cobre pela matéria orgânica do solo é a mais forte entre os metais de transição divalentes⁵. Nos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, e nas periferias das argilas silicatadas (argilominerais expansivos), os grupos funcionais de superfície são originados pela dissociação de grupamentos hidroxila. Nestes sítios, a adsorção do cobre pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas¹¹. Este fenômeno é muito importante em solos tropicais, onde a elevada quantidade de oxo-hidróxidos determina uma grande capacidade de retenção do metal⁵. Nos argilominerais expansivos (argilas 2:1), os grupos funcionais podem ocorrer nos espaços entre as camadas octaédricas presentes em suas estruturas cristalinas. Neste caso, acredita-se que o cobre seja fortemente adsorvido, formando complexos de esfera interna¹².

Outro fator decisivo na dinâmica do cobre é a capacidade de troca catiônica (CTC) de um solo. A CTC está intimamente ligada às concentrações dos íons trocáveis presentes na solução do solo e aos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema. Uma elevada CTC proporciona uma maior retenção do metal no solo¹³. A matéria orgânica, embora represente, em média, como cerca de 5% dos componentes sólidos, é responsável por cerca de 30% a 65% da CTC dos solos minerais, e mais de 50% da CTC de solos arenosos e orgânicos¹⁴.

O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do cobre no solo^{15,16}. Ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de seis favorecem a sua retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH-dependentes (oxo-hidróxidos de ferro e alumínio).

O cobre ocorre nos sólidos e na solução do solo quase que exclusivamente na forma de Cu (II). As formas reduzidas monovalente e metálica, são possíveis somente em solos sob condições de redução, especialmente na presença de íons de enxofre e halogênios⁵.

Uma boa maneira de estudar o comportamento de um metal no solo é aplicando modelos físico-químicos de adsorção. De um modo geral, a relação entre a quantidade de um metal adsorvido pela fase sólida do solo (θ) e a concentração do mesmo na solução do solo (C), é quantificada através de uma isoterma (relação θ/C) que permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção. Os três modelos de adsorção freqüentemente adotados para solos são os de Langmuir, Freundlich e Temkin. A teoria de Langmuir baseia-se no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido. Em soluções iônicas sua validade de uso prende-se mais ao fato de constituir uma boa equação empírica, do que atender as condições físicas pré-determinadas¹⁷. O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais e, quando aplicado ao solo, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, mas acima deles apresenta dificuldades em considerar a quantidade de íons presentes no solo¹⁸. A teoria de Temkin considera que há diferenciação na estabilidade dos centros de absorção e que os sítios mais energéticos são primeiramente ocupados pelos íons em solução, sendo que a afinidade iônica tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção⁹. Este trabalho objetivou estudar a aplicabilidade destes modelos na adsorção de cobre em três solos argilosos com diferentes mineralogias.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados solos derivados do basalto¹⁹ presentes em uma toposequência de solos na região metropolitana de Maringá: um Latossolo Roxo (LR), um Solo Litólico (R) e um Vertissolo (V). Amostras de aproximadamente 2 kg de cada tipo de solo foram coletadas na camada superficial (0 – 20 cm), secadas ao ar em casa de vegetação e peneiradas em peneira de polietileno com malha de 2 mm de diâmetro. A partir deste material foram realizadas análises físicas, químicas e mineralógicas dos solos.

Análises físicas e químicas

Textura. A análise granulométrica por dispersão total foi realizada segundo o método da pipeta descrito em Embrapa²⁰. Este método baseia-se na velocidade de queda das partículas que compõe o solo após a adição de um dispersante químico (NaOH 1 mol.L⁻¹).

Área superficial específica total (ASE). Para esta determinação, utilizou-se o método indireto de adsorção do etilenoglicol monoetil éter (EMGE)²¹.

Determinação do carbono orgânico. Com o auxílio de um "cachimbo volumétrico" (tubo de vidro de 1 mL de capacidade fixado na ponta de uma haste de vidro para manipular o mesmo), transferiu-se 1,0 mL de solo para erlenmeyer de 250 mL de capacidade. Adicionaram-se 10 mL de solução K₂Cr₂O₇ 0,5 mol.L⁻¹ e 20 mL de H₂SO₄ concentrado. Agitou-se a mistura manualmente e deixou-se em repouso por 30 minutos.

A seguir, adicionaram-se 100 mL de água deionizada, 10 mL de H₃PO₄ concentrado e 6 gotas de solução de difenilamina a 1% em ácido sulfúrico concentrado. Titulou-se com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 mol.L⁻¹ até que a coloração da solução passasse de azul escuro para verde, considerando-se aí o ponto final da titulação. A partir do volume gasto calculou-se o teor de C orgânico da amostra do solo²⁰.

pH em água. Transferiram-se 10,0 mL de solo e 25 mL de água deionizada para um erlenmeyer de 50 mL de capacidade. Agitou-se a mistura durante 5 minutos e deixou-se em repouso por mais 20 minutos. Fez-se a determinação do pH na suspensão²⁰.

pH em CaCl₂. Transferiram-se 10,0 mL de solo e 25 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol.L⁻¹ para um erlenmeyer de 50 mL de capacidade. Agitou-se a mistura durante 15 minutos e deixou-se em repouso por mais 30 minutos. Fez-se a determinação do pH na suspensão^{20,22}.

Acidez trocável (H⁺ + Al³⁺). Ao material utilizado para a determinação do pH em CaCl₂, adicionaram-se 5 mL de solução tampão SMP (Shoemaker, McLean e Pratt)²². Agitou-se durante 20 minutos e deixou-se em repouso por mais 60 minutos. Em seguida, agitou-se novamente por mais 10 minutos e deixou-se em repouso por 60 minutos. Fez-se a determinação do pH na suspensão. Os dados obtidos foram convertidos para acidez trocável através de valores tabelados²³.

Determinação de cálcio, magnésio e alumínio. Para fazer a troca destes metais do solo para a solução transferiram-se 5,0 mL de solo e 50 mL de solução KCl 1,0 mol.L⁻¹ para erlenmeyer de 125 mL de capacidade. Agitou-se a mistura por 15 minutos e deixou-se em repouso por uma noite.

Para a determinação da concentração do magnésio, transferiu-se 1,0 mL do sobrenadante em recipiente apropriado e adicionaram-se 25 mL de água deionizada e 1,5 mL de solução de lantânio a 100 mg.L⁻¹. Para a determinação da concentração do cálcio, transferiu-se 1,0 mL do sobrenadante em recipiente apropriado e adicionaram-se 25 mL de água deionizada e 2 mL de solução KCl 1,3 mol.L⁻¹. Fez-se a determinação dos dois elementos por espectrometria de absorção atômica, em chama ar-acetileno, no espectrômetro de absorção atômica SpectraAA 10 Plus da VARIAN. Quanto ao alumínio, fez-se a determinação no sobrenadante por espectrometria de absorção atômica, chama óxido nitroso-acetileno^{22,23}.

Determinação de metais (K, Cu, Fe, etc) através de solução extratora Mehlich 1 (solução extratora duplo-ácida). Transferiram-se 5,0 mL de solo para erlenmeyer de 125 mL de capacidade e adicionaram-se 50 mL da solução Mehlich 1 (HCl 0,05 mol.L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol.L⁻¹). Agitou-se por 5 minutos e, em seguida, filtrou-se o material em suspensão. As concentrações de cobre e potássio foram determinadas no filtrado por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama ar-acetileno^{22,23}.

Capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC do solo foi calculada pela soma dos cátions trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺) com a acidez trocável (H⁺ + Al³⁺)^{22,23}.

Análises mineralógicas

A análise de raios-x deu-se em ângulo de 2 θ , de 2 a 35° para as frações argila dos solos tratadas com DCB (ditionito-citrato bicarbonato)²⁴ e de 15 a 65° para as argilas tratadas com NaOH 5 mol.L⁻¹ fervente ou a quente (~100 °C)²⁵, utilizando a radiação K α (do elemento cobre) de um difratômetro de raios-x Philips PW 1316/90. A quantificação da caulinita e da gibbsita foi obtida por análise termogravimétrica²⁶, em equipamento Seiko 200 com termopar de Pt-Pt Rh (13%) controlado por uma estação Seiko SSC – 5020, capaz de determinar simultaneamente por termogravimetria (TG) e por análise térmica diferencial (DTA).

Adsorção do cobre nos solos

A fração seca ao ar dos solos foi moída manualmente em gral de porcelana e peneirada em peneira metálica com malha de 0,074 mm de diâmetro para homogeneizar o tamanho das partículas dos solos e eliminar possíveis diferenças de sorção causadas por variações dimensionais nos agregados dos solos²⁷. Frações de 1,00 g de cada solo, em triplicata, foram pesadas e transferidas a tubos de ensaio contendo 7,0 mL da solução matriz de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,002 mol.L⁻¹, enriquecida com 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, e 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de cobre na forma de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Os tubos foram submetidos à agitação durante 4 horas em agitador horizontal, permanecendo, em seguida, sob repouso por mais 20 horas. A seguir, foram centrifugados por 2 horas a 2000 rpm. Neste período de contato, as reações de sorção alcançam, virtualmente, o equilíbrio²⁸. Fez-se a análise dos tratamentos no pH de 5,8 da solução matriz de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, à temperatura ambiente.

A concentração de cobre foi determinada nos extratos utilizando-se o espectrômetro de absorção atômica Varian Spectra AA 10 Plus, modalidade chama com a mistura ar-acetileno. A quantidade de cobre adsorvido (θ) foi calculada subtraindo-se da concentração do metal inicialmente adicionada, a concentração de equilíbrio (C) determinada nos extratos¹². A partir destes dados foram construídas isotermas segundo as relações lineares dos modelos de adsorção.

Linearização das equações de adsorção

A equação de Langmuir é a seguinte:

$$\theta = K b C / (1 + K b C) \quad (1)$$

onde K indica a energia de ligação e b é a capacidade máxima de adsorção do íon no solo (CMAI). Invertendo os termos da equação, temos

$$1/\theta = 1/K b C + 1/b \quad (2)$$

Multiplicando a equação (2) por C , tem-se a forma linearizada para a equação de Langmuir

$$C/\theta = 1/K b + C/b \quad (3)$$

Considerando C/θ como variável dependente e C como

variável independente, obtêm-se os valores de K e b , onde $1/K b$ é o coeficiente linear e $1/b$ é o coeficiente angular da reta.

A equação de Freundlich é a seguinte:

$$\theta = k f C^{1/n} \quad (4)$$

onde n indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do solo¹² e $k f$ pode sugerir a adsorção do íon no solo.

Aplicando propriedades logarítmicas temos

$$\log \theta = \log k f + 1/n \log C \quad (5)$$

Fazendo-se o gráfico de $\log \theta$ versus $\log C$, obtêm-se os valores de $k f$ e n , onde $\log k f$ é o coeficiente linear e $1/n$ é o coeficiente angular da reta.

A equação de Temkin é a seguinte:

$$\theta = A \ln C + B \quad (6)$$

onde A e B são parâmetros da equação. Fazendo-se o gráfico de θ versus $\ln C$, obtêm-se os valores de A e B , onde B é o coeficiente linear e A é o coeficiente angular da reta.

Os coeficientes obtidos a partir destas equações foram utilizados para ajustar os modelos teóricos aos dados obtidos experimentalmente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O grau de intemperismo e a ação de processos específicos de formação determinaram variações significativas nas características dos solos ao longo da toposeqüência de solos, onde o desenvolvimento dos mesmos é fortemente influenciado pela topografia local.

Os solos R e V, apresentam maiores teores de bases trocáveis (Tabela 1) e menores conteúdos de hidrogênio e alumínio, que se concentram no sistema conforme o avanço da atividade intempérica e refletem a intensidade da mesma. Entre os solos mais jovens, observa-se que o solo V é o menos intemperizado, apresentando os maiores valores de capacidade de troca catiônica (CTC) e pH (Tabela 1) e a maior área superficial específica total (ASE) entre os solos (Tabela 2). O teor de cobre, extraído por solução duplo-ácida de Mehlich 1, foi maior nos solos mais jovens. No caso do ferro, o mesmo não pode ser observado devido às condições redox do solo V, que determinou a remoção do mesmo do sistema (Tabela 1).

Tabela 1. Características químicas dos solos estudados.

Solos ⁽¹⁾	pH	MO ⁽²⁾	Al ³⁺	H ⁺ +Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	CTC	Fe	Cu
LR	4,7	22,8	2,2	7,80	1,07	0,74	0,38	9,99	157	17,7
R	6,0	36,3	0	4,77	11,60	4,50	0,87	20,74	211	37,9
V	6,7	20,1	0	4,05	17,49	9,80	0,27	31,61	41	50,1

⁽¹⁾ LR – Latossolo Roxo, R – Solo Litólico e V – Vertissolo; ⁽²⁾ MO indica o teor de matéria orgânica: MO=(Carbono orgânico(g.dm⁻³) x 1,724)/10.

Tabela 2. Características físicas e mineralógicas dos solos estudados.

Solos ⁽¹⁾	ASE ⁽²⁾	Análise granulométrica			Mineralogia da fração argila ⁽³⁾			
		Areia	Silte	Argila	Fe ₂ O ₃	Gibbsita	Caulinita	Argilas 2:1
LR	97	29	11	60	16	6	68	10
R	184	29	12	59	14	4	67	15
V	256	29	13	58	6	0	54	40

⁽¹⁾LR – Latossolo Roxo, R – Solo Litólico e V – Vertissolo. ⁽²⁾ ASE - Área Superficial Específica total. ⁽³⁾Fe₂O₃ - Denominação genérica para óxidos e hidróxidos do metal. Argilas 2:1 ou filossilicatos do tipo 2:1.

Os solos amostrados apresentam características químicas, físicas e mineralógicas comuns em solos derivados das rochas vulcânicas básicas do Derrame do Trapp²⁹. São argilosos, com baixo conteúdo de areia e silte (Tabela 2). Os processos pedogenéticos de formação determinam um gradiente de comportamento entre o Latossolo Roxo (LR) e os solos mais jovens, Solo Litólico (R) e Vertissolo (V).

As análises mineralógicas por difratometria de raios-X (Figura 1) e termogravimetria (Figura 2), indicam que os solos apresentam caulinita como mineral predominante. No solo LR, observam-se teores consideráveis de oxo-hidróxidos de ferro (hematita, goethita e maghemita) e alumínio (gibbsita).

Esses minerais possuem elevado pH no ponto de carga zero (PCZ) e proporcionam uma elevada capacidade de retenção de metais em solos através de diferentes processos físico-químicos, tais como adsorção, co-precipitação, oclusão, entre outros^{5,12}. Nos solos R e V, pode-se observar concentrações crescentes de minerais expansivos do tipo 2:1 (vermiculitas e, ou esmectitas), e decrescentes de oxo-hidróxidos de ferro e alumínio³⁰.

Os elevados coeficientes de correlação obtidos a partir das equações linearizadas de Langmuir, Freundlich e Temkin (Tabela 3), indicam que os três modelos de adsorção apresentaram-se significativamente capazes em detectar a adsorção de cobre nos solos estudados.

O modelo de adsorção de Langmuir tem sido largamente utilizado para estimar a capacidade de adsorção de solos para vários elementos e espécies químicas³¹⁻³⁵. Sua principal vantagem sobre as outras isotermas é permitir quantificar a capaci-

dade de adsorção de espécies químicas no solo e avaliar a constante relacionada à energia de ligação.

O parâmetro *b* da equação de Langmuir tem sido utilizado para estimar a capacidade máxima de adsorção (CMA) para vários elementos químicos presentes nos solos. Neste estudo, os valores obtidos indicam uma elevada CMA_{Cu} para o solo V (Tabela 3), proporcionada pela grande porcentagem de argilas do tipo 2:1 (Tabela 2).

Em estudos de extração sequencial, pode-se quantificar e qualificar as formas de retenção de um metal nos diferentes componentes coloidais do solo. Neste tipo de análise, Matos e colaboradores¹⁴ observaram que aproximadamente 40% do total de cobre adicionado a um Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico, via CuCl₂.H₂O, ficou retido na fração residual (argilas 2:1). Nos solos LR e R, a predominância de minerais de baixa ASE e CTC, como a caulinita e os oxo-hidróxidos de ferro e alumínio¹² (Tabela 2), determinam que os componentes orgânicos dos solos devem ser os responsáveis por grande parte da CMA_{Cu}. A matéria orgânica humificada do solo possui uma grande ASE e uma elevada CTC, devido à natureza de seus grupos funcionais de superfície^{10,36}. Além disso, a elevada afinidade entre o metal e a matéria orgânica do solo^{5,10} determina a formação de uma isoterma de adsorção do tipo H¹², que se caracteriza pela forte adsorção inicial do metal pela superfície do adsorvente³¹. Os parâmetros *kf* de Freundlich e *B* de Temkin também podem indicar, empiricamente, a capacidade adsorptiva dos solos. Apesar dos valores observados terem-se mostrado distantes da adsorção máxima estimada pela equação de Langmuir (Tabela 3), as tendências destes dados apresentam semelhanças.

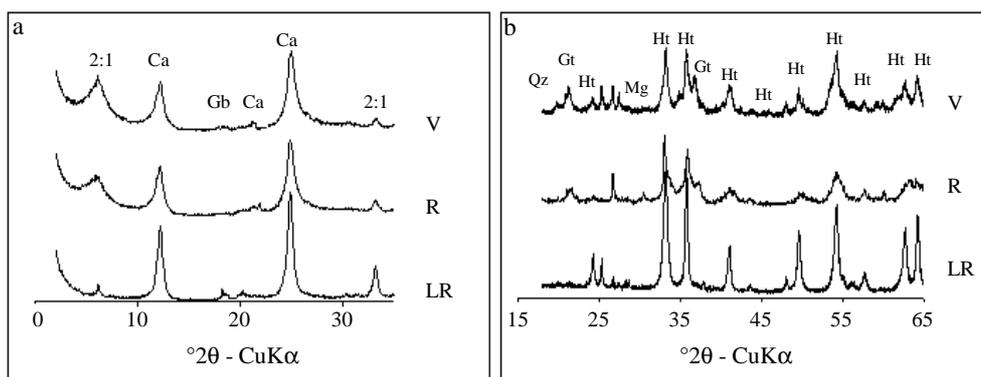


Figura 1. Difratogramas de raios-x da fração argila dos solos amostrados após tratamento com (a) DCB e (b) NaOH 5 mol.L⁻¹ em ebulição. LR - Latossolo Roxo, R - Solo Litólico e V - Vertissolo. Ca - caulinita, Gb - gibbsita, 2:1 - vermiculita e, ou esmectita, Qtz - quartzo, Ht - hematita; Mg - maghemita, Gt - goethita.

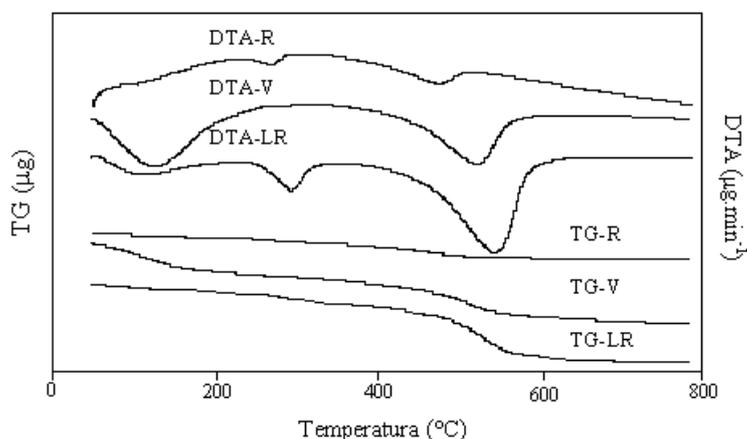


Figura 2. Análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria diferencial (DTA) das amostras da fração argila após tratamento com DCB. LR - Latossolo Roxo; V - Vertissolo; R - Solo Litólico.

Pela análise dos parâmetros relacionados com a energia de ligação (K de Langmuir), observa-se que o solo V apresentou elevado valor de K em comparação com os dados obtidos para os outros solos (Tabela 3). Neste caso, acredita-se que o cobre foi fortemente retido através de ligações de caráter covalente na estrutura cristalina das argilas do tipo 2:1. Este fenômeno sugere que o mecanismo de adsorção do cobre pode ser caracterizado por reações de troca catiônica do H^+ pelo Cu^{2+} , se o sítio estiver protonado, ou, se estiver desprotonado, por ligação dativa entre o par eletrônico do oxigênio e o cobre ($M-O: \rightarrow Cu^{2+}$) nas superfícies laterais destes minerais, lembrando que estas cargas negativas podem originar-se das trocas isomórficas (cargas permanentes) e outras dependentes do pH. Ou seja, este processo de quimissorção é controlado pela natureza do solo e pela quantidade dos grupamentos hidroxila periféricos. Utilizando técnicas de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) no estudo da adsorção de cobre por oxo-hidróxidos de alumínio cristalinos e amorfos, McBride³⁷ confirmou que o mecanismo que envolve a imobilização do metal caracteriza-se pela formação de pelo menos uma ligação do tipo Cu-O-Al. Este tipo de adsorção específica é responsável pela formação de complexos de esfera interna entre o cobre e os minerais do solo¹².

Segundo Barrow¹⁸, os parâmetros n e kf de Freundlich não demonstram nenhum significado físico e a isoterma formada por este modelo teórico descreve bem a adsorção dentro de certos valores de concentração, mas acima deles apresenta certas limitações, entre elas, a dificuldade de considerar adequadamente a quantidade de íons presente no solo (parâmetro kf). Entretanto, Sposito³⁸ estudou as derivações da equação de Freundlich para íons trocáveis em solos e observou uma relação qualitativa entre o parâmetro n e a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides do solo. Quando $n=1$, todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir. Entretanto, quando $n \neq 1$, a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção. Os valores de n para os solos estudados apresentaram valores acima de 1 (Tabela 3), indicando a presença de sítios altamente energéticos e sugerindo que estes são os primeiros a serem ocupados pelo cobre³⁹. O maior valor de n para o solo LR ($n=1,90$) pode indicar uma maior heterogeneidade relacionada aos sítios de adsorção em oposição ao solo V ($n=1,36$), onde

o elevado teor de argilas do tipo 2:1 (Tabela 2) sugere uma maior equivalência entre a natureza dos sítios energéticos do solo. A teoria de Temkin, que pelo seu aspecto empírico baseia-se no conceito de adsorção preferencial em sítios de maior energia, pode também sustentar esta hipótese por ter apresentado coeficientes de correlação linear significativos para os solos em estudo (Tabela 3).

A partir dos parâmetros obtidos pelas equações de Langmuir, Freundlich e Temkin (Tabela 3) e, considerando algumas características dos solos estudados (Tabelas 1 e 2), fez-se um estudo de regressão, cujos resultados encontram-se na Tabela 4. Deve-se salientar que o pequeno número de solos utilizados neste estudo não é o ideal para a formulação de um modelo genérico de regressão, mas, mesmo assim, este tipo de análise torna-se muito importante por oferecer um sentido mais prático às observações.

Analisando-se os coeficientes de correlação linear em que os parâmetros das equações de adsorção são variáveis independentes e as características dos solos são as variáveis explicativas (Tabela 4), observa-se que a matéria orgânica não apresentou significância para seus coeficientes. Este relacionamento pode parecer paradoxal, tendo em vista a grande afinidade entre o cobre e os componentes orgânicos dos solos^{5,10}.

Na verdade, estes coeficientes estão indicando que não há uma relação direta de causa versus efeito entre as variáveis em questão, e que existem outras características dos solos que são suficientes para alterar um relacionamento significativo que poderia existir entre a adsorção do cobre e o teor e o tipo de matéria orgânica³³. Na mesma linha de pensamento, nota-se que o parâmetro K , relacionado à energia de ligação, apresentou coeficientes de correlação negativos para os teores de oxo-hidróxidos de ferro e para a gibbsita. Como foi mostrado anteriormente, este comportamento pode ter sido influenciado por alguma característica do solo que mascarou o conhecido efeito adsorativo destes minerais^{5,11}. Todavia, a tendência de maior energia de ligação do cobre (parâmetro K) em função da porcentagem de argilas do tipo 2:1 foi constatada através do coeficiente altamente significativo (0,999) observado entre tais variáveis. Dentre os parâmetros que se relacionam com a capacidade adsorativa dos solos, apenas o valor de kf de Freundlich mostrou significância com o teor de argilas do tipo 2:1. Os valores de b de Langmuir e B de Temkin não foram significa-

Tabela 3. Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de cobre nos solos estudados.

Solos ⁽¹⁾	Langmuir ⁽²⁾			Freundlich			Temkin		
	b	K	r^2	kf	n	r^2	B	A	r^2
	mg.g ⁻¹	L.mg ⁻¹							
LR	0,549	0,18	0,98	13	1,90	0,99	18	12,68	0,96
R	0,769	3,13	0,99	158	1,73	0,97	78	18,77	0,98
V	0,917	16,83	0,94	482	1,36	0,98	136	23,86	0,97

⁽¹⁾ LR – Latossolo Roxo, R – Solo Litólico e V – Vertissolo. ⁽²⁾ Na literatura, os valores do parâmetro K de Langmuir são dados em L.mg⁻¹ ou (mg.L⁻¹)⁻¹. r^2 – coeficiente de correlação linear.

Tabela 4. Matriz de correlação linear entre os parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin com algumas características dos solos estudados.

Características dos solos	Langmuir		Freundlich		Temkin	
	b	K	kf	n	B	A
Matéria orgânica	-0,043ns	-0,490ns	-0,364ns	0,358ns	-0,145ns	-0,104ns
CTC	0,993**	0,937ns	0,976ns	0,977ns	0,999**	0,998**
ASE	0,998*	0,916ns	0,963ns	-0,965ns	0,999**	1,000**
Fe ₂ O ₃	-0,902ns	-0,999**	-0,993*	0,992*	-0,941ns	-0,926ns
Gibbsita	-0,954ns	-0,986ns	-0,999**	0,999**	-0,980ns	-0,970ns
Caulinita	-0,840ns	0,994*	-0,970ns	0,969ns	-0,891ns	0,913ns
Argilas 2:1	0,880ns	0,999**	0,988*	-0,987*	0,929ns	-0,872ns

*significativo a 10%; **significativo a 5%; ns não significativo pelo teste t.

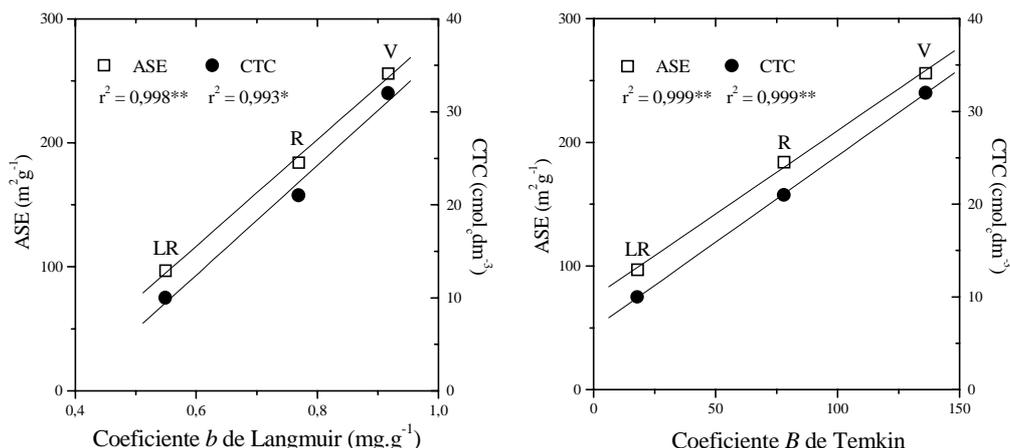


Figura 3. Relações lineares entre CTC e ASE total com a capacidade adsorptiva de cobre dos solos estudados determinadas pelo parâmetro b de Langmuir ($CMACu$) e pelo parâmetro B de Temkin. LR – Latossolo Roxo, R – Solo Litólico e V – Vertissolo.

tivos para tal variável, mesmo apresentando correlações lineares relativamente boas (0,880 e 0,929, respectivamente). Isto ocorre devido à pequena quantidade de solos utilizados nesta análise, que reduz a variabilidade dos resultados.

Na figura 3 os parâmetros b de Langmuir e B de Temkin, relacionados com a capacidade adsorptiva dos solos, mostram uma alta correlação com a área superficial específica total (ASE) e a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos estudados (Tabela 4). A linearidade das curvas indica que tanto a CTC como a ASE podem ser utilizadas como parâmetros para separar grupos de solos com baixos teores de matéria orgânica em relação à adsorção do cobre.

Foi visto que os coeficientes de correlação linear (r^2) obtidos através dos três modelos de adsorção estudados mostraram-se altamente significativos (Tabela 3). Entretanto, ao se refazer o gráfico para as concentrações de cobre na solução de equilíbrio (C), a partir das equações lineares encontradas para cada solo sob cada modelo teórico, tem-se um resultado interessante. Neste caso, notou-se uma aproximação maior do modelo de Freundlich para o solo LR (Figura 4).

O uso da equação de Langmuir para este solo proporcionou uma superestimativa dos valores de cobre na solução de equilíbrio.

O solo LR apresentou a menor capacidade de adsorção (Tabela 3) e, conseqüentemente, maiores concentrações de cobre que permaneceram na solução de equilíbrio, sugerindo assim, melhor representatividade de Langmuir para baixas concentrações. Da mesma forma, observou-se também uma maior correlação do modelo de Langmuir para o solo V que apresentou a maior capacidade adsorptiva. Dados semelhantes foram observados por Jordão e colaboradores³¹ que, dividindo as isotermas em duas porções, obtiveram maiores coeficientes de correlação para a primeira porção da curva, relativa a baixas concentrações do íon na solução de equilíbrio.

O modelo de Temkin ofereceu coeficientes de correlação elevados (Tabela 3), pequenas diferenças nos valores de cobre na solução de equilíbrio em comparação aos dados experimentais (Figura 4) e correlações lineares significativas com algumas características dos solos (Tabela 4). Entretanto, estudos de interpretação de resultados a partir deste modelo teórico são quase inexistentes, já que a utilização deste modelo para a descrição da adsorção de outros elementos pelo solo, não se mostrou eficiente^{34,40}.

Fica demonstrada, então, a necessidade de se desenvolverem mais estudos em relação ao comportamento de espécies químicas em solos, com ênfase na aplicabilidade e interpretação de modelos teóricos de adsorção, estabelecendo um provável relacionamento entre os parâmetros destes modelos com as características físicas, químicas e mineralógicas dos solos.

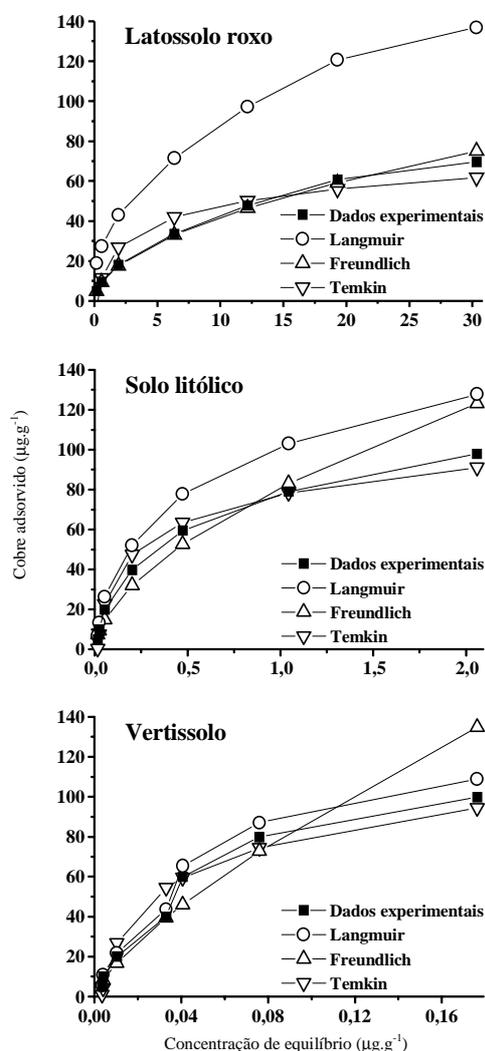


Figura 4. Isotermas obtidas a partir do ajuste das equações de adsorção aos dados obtidos experimentalmente para os valores de cobre na solução de equilíbrio.

Na Tabela 5, são apresentados os dados referentes a otimização da forma linear da isoterma de Langmuir para os solos LR e R, dividindo-se a curva em duas porções ou regiões distintas. Este tipo de análise oferece diferentes parâmetros b e K pelo

Tabela 5. Parâmetros da otimização dos dados referentes à separação das isotermas de Langmuir em duas regiões nos solos LR e R.

Solos ⁽¹⁾	Capacidade máxima de adsorção do cobre (b)			"Energia da ligação" (K)		
	Regiões			Regiões		
	Única	I	II	Única	I	II
	mg.g ⁻¹			L.mg ⁻¹		
LR	0,549	0,358	0,658	0,18	0,92	0,10
R	0,769	0,478	0,820	3,13	6,73	2,04

⁽¹⁾ LR – Latossolo Roxo e R – Solo Litólico.

ajuste de uma curva independente para cada região. A separação das isotermas foi feita graficamente a partir dos dados plotados. Não foi possível aplicar este tipo de procedimento ao solo V devido a uma dispersão dos valores de adsorção para as doses iniciais de 5, 10 e 20 µg.g⁻¹ de cobre, causada pela elevada concentração original do mesmo presente no solo (Tabela 1).

A diferença observada entre os parâmetros obtidos para cada porção das isotermas, sugere que o cobre possa estar ligado aos sítios energéticos dos colóides do solo sob duas ou mais formas distintas. Para ambos os solos, a região I apresentou elevados valores de K e baixa capacidade máxima de adsorção (b), quando comparadas aos dados observados para a região única (isoterma completa) e para a região II (Tabela 5). Deste modo, acredita-se que na primeira região o solo adsorve uma quantidade relativamente baixa de cobre, mas a energia que o mantém adsorvido pode ser caracterizada pela formação de complexos altamente estáveis. Esta forte atração inicial entre o metal em solução e a fase sólida do solo evidencia ainda mais a formação de uma isoterma do tipo H^{12,32}, devido à alta afinidade entre os componentes orgânicos do solo e o cobre^{5,14}. Na região II, os sítios energéticos responsáveis pela retenção do metal apresentaram os menores parâmetros referentes à energia de ligação (K). Segundo Jordão e colaboradores³¹ este comportamento pode estar relacionado às ligações formadas por interações de caráter eletrostático e, ou forças de van der Waals. Deve-se considerar também, a formação de complexos de esfera interna, isto é, que apresentam ligações de caráter covalente ([solo]→Cu⁽ⁿ⁻²⁾⁻) e externa, isto é, que apresentam ligações de caráter eletrovalente ([solo]ⁿ⁻_(aq)...Cu²⁺_(aq))¹², que ocorrem nas superfícies laterais dos oxo-hidróxidos de ferro e alumínio³⁷. Estas ligações de caráter covalente estão presentes em ambas regiões de adsorção, mas na região II, mostram-se menos intensas que na primeira região.

REFERÊNCIAS

- Nriagu, J. O.; Pacyna, J.; *Nature* **1988**, 333, 134.
- Tavares, T. M.; Carvalho, F. M.; *Quim. Nova* **1992**, 15, 147.
- Alloway, B. J. [Editor]; *Heavy Metals in Soils*; John Wiley & Sons, Inc. New York, 1990.
- Baird, C.; *Environmental Chemistry*; W. H. Freeman & Co.; New York, 1999.
- McBride, M. B.; *Environmental Chemistry of Soils*; Oxford University Press; New York, 1994.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H.; *Trace Elements in Soils and Plants*; CRC Press; Boca Raton, 1992.
- McBride, M. B.; Sauv e, S.; Hendershot, W.; *Eur. J. Soil Sci.* **1997**, 48, 379.
- Hunt, C. B.; *Geology of Soils: Their Evolution, Classification, and Uses*. W. H. Freeman & Co. San Francisco, 1972.
- Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*; Oxford University Press; Oxford, 1994.
- Schnitzer, M.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1969**, 33, 75.
- Hsu, P. H. In *Minerals in Soil Environments*; Dixon, J.B.; Weed, B., Ed., Book 1; SSSA Madison, 1989.
- Sposito, G. *The Chemistry of Soils*; Oxford University Press; New York, 1989.
- Raij, B.van; *Bragantia* **1969**, 28, 85.
- Matos, A. T.; Fontes, M. P. F.; Jordão, C. P.; Costa, L. M.; *R. Bras. Ci. Solo* **1996**, 20, 379.
- Hoog, D. S.; McLaren, R. G.; Swift, R. S.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1993**, 57, 361.
- Harter, R. D.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1983**, 47, 47.
- Harter, R.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1984**, 48, 749.
- Barrow, N. J.; *Soil Sci.* **1978**, 29, 447.
- Costa, A. C. S. da.; *Ph.D. Thesis*; The Ohio State University, 1996.
- Embrapa; *Manual de Métodos e Análises de Solos*. Rio de Janeiro, 1997.
- Dyal, R. S.; Hendricks, S. B.; *Soil Sci.* **1950**, 69, 421.
- Embrapa; *Manual de Métodos e Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes*. Brasília, 1999^a.
- Iapar; *Manual de Análise Química de Solo e Controle de Qualidade*. Circular 76, Londrina, 1992.
- Mehra, O. P.; Jackson, M. L.; *Iron Oxide Removal from Soils by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate*; Pergamon Press, New York, 1960.
- Kämpf, N.; Schwertmann, U.; *Clays Clay Min.* **1982**, 30, 401.
- Karathanasis, A. D.; Hajek, B. F.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1983**, 47, 158.
- Böttcher, J.; *Eur. J. Soil Sci.* **1997**, 48, 379.
- Cavallaro, N.; McBride, M. B.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1978**, 42, 550.
- Embrapa; *Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná*. V. 1 e 2; Londrina, 1984.
- Schwertmann, U.; Herbillon, A. J. In *Myths and Science of Soils of the Tropics*; Lal, R.; Sanchez, P. A., Ed., Pub 29; SSSA Madison, 1992.
- Jordão, C. P.; Alves, M. A.; Pereira, J. L.; Bellato, C. R.; Alvarez, V. H.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 5.
- Sodré, F. F.; Costa, A. C. S.da; Lenzi, E.; *Acta Scientiarum* **1999**, 21, 483.
- Ker, J. C.; Fontes, M. P. F.; Souza, A. R.; Resende, M.; *R. Ceres.* **1996**, 43, 216.
- Cunha, R. C. de A.; Camargo, O. A.de; Kinjo, T.; *R. Bras. Ci. Solo* **1994**, 18, 15.
- Mondal, A. K.; Mandal, B.; Mandal, L. N.; *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1993**, 24, 2553.
- Bohn H. L.; McNeal, B.; O'Connor, G.; *Soil Chemistry*; John Wiley & Sons; New York, 1985.
- McBride, M. B.; *Clays Clay Min.* **1982**, 30, 21.
- Sposito, G.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1980**, 44, 652.
- Inskeep, W. P.; Baham, J.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1983**, 47, 660.
- Shingh, B. R.; *Soil Sci.* **1984**, 138, 189.