

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

Cláudio Pereira Jordão, Neusa Maria Alves, José Luiz Pereira e Carlos Roberto Bellato

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - 36571-000 Viçosa - MG

Victor Hugo Alvarez V.

Departamento de Solos - Universidade Federal de Viçosa - 36571-000 Viçosa - MG

Recebido em 1/6/98; aceito em 1/7/99

**ADSORPTION OF  $\text{Cu}^{2+}$  IONS BY A HUMIC YELLOW RED OXISOL.** In environmental studies it is necessary to know the adsorption behavior of metals by soils, since the unfavorable effects of heavy metals and even the micronutrients at high concentrations in the environment are related to these adsorbents' ability to immobilize them. A sample of a humic yellow red oxisol from Araponga region in the State of Minas Gerais, Brazil, was used to verify the adsorption behavior of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in this substrate. 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 soil samples, the pH being predetermined for developing the adsorption experiments. The chemical and physical characterization of soil sample were performed by determining the organic carbon, nitrogen and phosphorus concentrations, cation exchange capacity (CEC), pH, concentration of metals (Al, Fe, K, Mg, Ca, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, Pb, and Cd), granulometric analysis and X-ray diffraction. Langmuir isotherms presented two distinct adsorption regions at both pH 4 and pH 5, showing that the adsorptive phenomenon occurs in two distinct stages. The adsorption sites for the lower part presented greater bonding energy and low adsorption capacity compared with the adsorption sites of the part of the curve corresponding to higher Cu concentrations in the equilibrating solution.

**Keywords:** copper; adsorption; oxisol.

## INTRODUÇÃO

Em estudos ambientais, há a necessidade de se conhecer o comportamento adsorptivo de metais por solos, pois os efeitos desfavoráveis em função de altas concentrações no meio ambiente, estão relacionados à habilidade desses substratos em adsorver tais substâncias. Altas concentrações de cobre na camada superficial do solo indicam a adição ao mesmo de restos de fundição, fertilizantes, fungicidas, bactericidas, lodo de esgoto ou outros rejeitos<sup>1</sup>. Por definição, metais pesados são elementos que têm peso específico maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . A expressão metal pesado também é usada para designar os metais classificados como poluentes do ar, água, solo, plantas e alimentos, ou seja, do meio ambiente<sup>2</sup>. Alguns deles são benéficos em pequenas quantidades para microorganismos, plantas e animais; porém, em concentrações elevadas, tornam-se perigosos, pois são introduzidos na cadeia alimentar, podendo contaminar as plantas e os animais consumíveis pelo homem<sup>3</sup>.

Nutrientes, tais como cálcio, potássio e magnésio, são geralmente requeridos por plantas ou microorganismos em altas concentrações, sendo chamados de macronutrientes; enquanto que cobre, ferro, zinco, manganês, molibdênio e outros elementos são apenas necessários em pequenas quantidades e são chamados de micronutrientes. 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<sup>4,5</sup>.

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<sup>6</sup>. Estes elementos 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, as fontes antropogênicas<sup>4</sup>.

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<sup>6,7</sup>. Os latossolos são solos envelhecidos, ácidos a fortemente ácidos, em sua maioria, e de virtual ausência de iluviação<sup>8</sup>.

A adsorção de íons metálicos por solos 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<sup>9,10</sup>. 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<sup>10</sup>. Há duas razões para se utilizar modelos que descrevem a adsorção em solos. A primeira, é que possibilita a expressão matemática de alguma propriedade do solo e, a segunda, é que permite conhecer melhor a natureza dos processos de adsorção<sup>11</sup>. 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 o coeficiente relacionado à energia de ligação desse íon em tais substratos<sup>12</sup>.

O cobre 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, sendo que a totalidade do cobre solúvel está na forma de complexos com a matéria orgânica em

solos ácidos<sup>5,13</sup>. Assim, muitos constituintes são responsáveis pela adsorção de íons metálicos, e é esse um dos fatores mais importantes para controlar a concentração do íon  $\text{Cu}^{2+}$  na solução do solo e, conseqüentemente, sua disponibilidade para as plantas<sup>14</sup>.

Portanto, conhecer o comportamento de adsorção de metais por solos torna-se fundamental para prever os impactos ambientais causados pelos mesmos. Deste modo, o objetivo desta pesquisa foi estudar o comportamento de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  por um latossolo vermelho-amarelo húmico da região de Araponga, MG, utilizando-se o modelo matemático descrito pela equação de Langmuir.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Coleta e tratamento inicial da amostra do solo

A amostra de solo foi coletada de 0 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 0,177 mm (80 mesh). A fração menor que 2 mm foi submetida à análise granulométrica, enquanto que a outra fração foi utilizada para obtenção das outras características e nos ensaios de adsorção.

### Caracterização física, química e mineralógica

#### pH

A determinação de pH foi feita em suspensão solo-solução contendo 10 g do solo e 25 mL de solução 1 mol L<sup>-1</sup> de KCl<sup>15</sup>.

#### Carbono orgânico

Pesaram-se 0,5 g de amostra, colocando-a em erlenmeyer de 250 mL. Adicionaram-se 10 mL de solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,5 mol L<sup>-1</sup> e, em seguida, 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 95-97 %. 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 85 %, 0,2 g de NaF e dez gotas de difenilamina a 1 %. Titulou-se com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 mol L<sup>-1</sup> até que a cor mudasse para verde<sup>16</sup>.

#### Nitrogênio total

Pesaram-se 200,0 mg da amostra, 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  $\text{CuSO}_4$  e 0,8 parte de selênio metálico) e mais 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 95-97 %. Aqueceu-se o balão em chapa digestora, a 400 °C, por 1 h 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<sup>-1</sup>. A um erlenmeyer de 250 mL, adicionaram-se 10 mL de solução de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,65 mol L<sup>-1</sup> e três gotas de solução de indicador vermelho de metila, a 0,2 %, 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<sup>-1</sup>, até a virada para vermelho novamente<sup>17-19</sup>.

#### Capacidade de troca catiônica (CTC), método das bases trocáveis

Extração com KCl 1 mol L<sup>-1</sup>: Transferiram-se 5,0 g da

amostra para um erlenmeyer de 250 mL e adicionaram-se 100 mL de solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Os frascos foram agitados manualmente com movimentos circulares, durante cinco minutos, deixando-se em repouso durante uma noite. Após esse período, determinaram-se as concentrações de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , liberados no sobrenadante, por espectrofotometria de absorção atômica<sup>20</sup>.

Extração com HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>: Transferiram-se 5,0 g da amostra para um erlenmeyer de 250 mL, e adicionaram-se 50 mL de solução de HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Os frascos foram agitados manualmente com movimentos circulares, durante cinco minutos, deixando-se em repouso durante uma noite. Após esse período, determinaram-se as concentrações de íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ , liberados no sobrenadante, por fotometria de chama<sup>20</sup>.

#### Acidez potencial

Adicionaram-se 7,5 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0, preparada em ácido acético) a 0,5 g da amostra, em erlenmeyer de 250 mL, agitando-se manualmente 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 alcóolica de fenolfaleína, a 0,3 %, e tituló-se o sobrenadante com solução de NaOH 0,05 mol L<sup>-1</sup>, até o aparecimento de cor rósea permanente<sup>21</sup>.

#### Fósforo disponível

Pesaram-se 10,0 g da amostra em erlenmeyer de 250 mL e adicionaram-se 100 mL de solução do extrator Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125 mol L<sup>-1</sup>), agitando-se, a seguir, por cinco minutos e deixando-se em repouso por 16 h aproximadamente. Após esse período, foi utilizada uma alíquota de 5 mL do sobrenadante para a determinação espectrofotométrica do fósforo com solução 0,016 mol L<sup>-1</sup> de molibdato de amônio<sup>16</sup>.

#### Determinação de metais

Pesaram-se 50,0 mg da amostra em béquer de teflon e adicionaram-se 10 mL de  $\text{HNO}_3$  a 65 %, que foram levados para aquecimento em chapa, a 300 °C, até quase secura. Adicionaram-se 2 mL de  $\text{HClO}_4$  a 70 % e 10 mL de HF a 40 %. Repetiu-se essa última operação por mais duas vezes, aquecendo-se até quase secura, e finalizando com a adição de 5 mL de HCl a 37 %. 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 Fe, Al, K, Mg, Ca, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, Pb e Cd no filtrado por espectrofotometria de absorção atômica.

#### Análise granulométrica

A análise textural foi realizada, pesando-se 20,0 g da amostra, que foi passada por peneira de 2 mm, utilizando-se o método da pipeta (dispersão NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>)<sup>20</sup>.

#### Difração de raios-X

Os difractogramas foram obtidos, utilizando-se um tubo de radiação de  $\text{Cu-}\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) a 35 kV e 25 mA. A exposição da lâmina da fração argila da amostra aos raios-X, preparada pelo método do esfregaço, deu-se em ângulos de  $2\theta$ , de 4 a 40°. A separação de argila para raios-X foi feita pelo método de sedimentação, no qual 50 g de terra fina foi colocada em copo plástico de 250 mL. A seguir, 100 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a 0,4 % (v/v) foram adicionados, sendo então a mistura agitada por alguns minutos com bastão de vidro. Após repouso durante

2 horas, a mistura foi transferida para copo metálico em um agitador elétrico, com o auxílio da mesma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o volume elevado para 300 mL e agitada por 15 min. O conteúdo do copo metálico foi passado através de peneira de 20 cm de diâmetro e malha de 0,053 mm, sendo a suspensão obtida recolhida em proveta de 1 litro. O material retido na peneira foi lavado com água destilada, a qual foi recolhida na proveta e o seu volume completado até o aferimento. A suspensão foi agitada por 2 min e deixada em repouso por 24 horas. A seguir, a suspensão foi sifonada lentamente até a profundidade de 20 cm e armazenada em recipiente de 1 litro. A suspensão foi transferida, pouco a pouco, para uma cápsula de porcelana de 250 ml e evaporada em banho d'água à temperatura moderada. Quando a consistência do material se tornou pastosa a evaporação foi suspensa. A emulsão foi, então, transferida para um recipiente de vidro com tampa, usando água destilada, e submetida à análise de raios-X<sup>20</sup>.

### Adsorção de íons $\text{Cu}^{2+}$ no solo

#### Adsorção em função do tempo

Pesaram-se, em tubos de centrífuga de 50 mL, amostras de 0,25 g de solo, adicionando-se a cada tubo uma alíquota de 10 mL de solução ácida de nitrato de cobre, contendo 150 mg  $\text{L}^{-1}$  do íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Ajustou-se o pH para  $5,0 \pm 0,2$  com solução de NaOH. Elevaram-se os volumes finais dos tubos para 30 mL, com água deionizada, passando a concentração final de Cu para 50 mg  $\text{L}^{-1}$ . Numeraram-se os tubos e agitaram-se as suspensões em agitador magnético, à temperatura ambiente, variando-se o tempo de 5 a 50 h, de modo que o tubo nº 1 foi agitado por 5 h, o tubo nº 2 por 10 h, e assim sucessivamente, em intervalos de 5 h, até se atingir as 50 h de agitação para o último tubo, anotando-se o pH ao final de cada tempo. Em seguida, centrifugaram-se as suspensões a 3.000 rpm, por 20 min, e filtraram-se em papel-filtro, determinando-se, então, a concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução. A quantidade de cobre adsorvido foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a da 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, adicionando-se a cada tubo alíquota de 10 mL de solução de nitrato de cobre, contendo 150 mg  $\text{L}^{-1}$  do íon. Ajustou-se o pH para 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; e 11, com tolerância de  $\pm 0,2$ , com solução de NaOH ou HCl. Elevou-se o volume final do tubo para 30 mL com água deionizada, passando-se a concentração final de Cu para 50 mg  $\text{L}^{-1}$ . Agitaram-se as soluções em agitador magnético à temperatura ambiente por 48 h, anotando-se então os valores de pH. Centrifugou-se, a seguir, a 3.000 rpm, por 20 min e filtrou-se em papel-filtro. Determinou-se, então, a concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução. A quantidade de cobre adsorvido foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a determinada na solução de equilíbrio (filtrado).

#### Relação massa do solo/volume da solução

Transferiu-se, alternadamente, 1 g e 0,25 g da amostra, 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  $\text{Cu}^{2+}$ , variando entre 0,0 e 450,0 mg  $\text{L}^{-1}$ . Ajustou-se o pH para  $5,0 \pm 0,2$  com solução de NaOH 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  $\text{L}^{-1}$ . 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  $\text{Cu}^{2+}$  na solução. A quantidade de cobre adsorvido foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a determinada na solução de equilíbrio (filtrado).

### Adsorção para a construção da isoterma de Langmuir

A forma linearizada da equação de Langmuir é a seguinte:

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

em que:

C = concentração do íon na solução de equilíbrio;

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

b = adsorção máxima; e

a = coeficiente relacionado à energia de ligação.

Os coeficientes a e b foram obtidos desta equação que fornece uma reta cuja inclinação é o inverso da adsorção máxima e a interseção com a ordenada fornece  $1/b.a$ , de onde se calcula o valor de  $a^{22}$ .

Transferiu-se 0,25 g da amostra de solo para tubos de centrífuga de 50 mL, adicionou-se a cada tubo alíquota de solução de nitrato de cobre, de modo a se obter concentrações de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , variando entre 0,0 e 450,0 mg  $\text{L}^{-1}$ . Ajustou-se o pH para  $5,0 \pm 0,2$  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  $\text{L}^{-1}$ . 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  $\text{Cu}^{2+}$  na solução. A quantidade de cobre adsorvido foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a determinada na solução de equilíbrio (filtrado). O experimento foi também realizado em pH  $4,0 \pm 0,2$  (adaptado da literatura<sup>23</sup>).

### Aparelhagem e determinações

As determinações de pH foram feitas em pHmetro da Tecnow, modelo IRIS 7, digital, equipado com eletrodos combinados de vidro (indicador) e prata-cloreto de prata (referência).

A mineralogia da fração argila foi determinada por difração de raios-X em aparelho da marca Rigaku Radiation Shield (Geigerslex).

A determinação da concentração de fósforo foi feita em espectrofotômetro UV-VIS Hitachi, modelo U-2000.

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, 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.

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, Nº 541.

Foram realizados ensaios em branco para verificar qualquer contaminação.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características analíticas da amostra superficial do latossolo estudado são mostradas na Tabela 1. O pH do solo

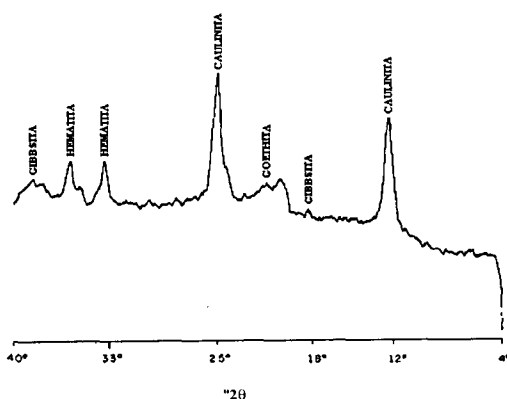
**Tabela 1.** Características físicas e químicas da amostra de latossolo<sup>a</sup>.

| Característica  | Valor                   |
|---|-------------------------|
| pH em sol. KCl (1mol L <sup>-1</sup> )                | 4,2                     |
| Carbono orgânico (%)                                  | 2,8±0,1                 |
| N total (%)   | 0,14±0,09               |
| Relação C/N   | 20                      |
| CTC potencial (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )   | 8,21                    |
| P (mg dm <sup>-3</sup> )                              | 2,6                     |
| Metais (Fe e Al em %; outros em mg kg <sup>-1</sup> ) |                         |
| Fe  | 6,1                     |
| Al  | 8,9                     |
| K   | 168±21                  |
| Mg  | 28±1                    |
| Ca  | 174±27                  |
| Zn  | 34±2                    |
| Cu  | 50±2                    |
| Ni  | 28,5±0,5                |
| Cr  | 92±4                    |
| Co  | 15,9±0,5                |
| Pb  | 12±2                    |
| Cd  | ND <sup>b</sup>         |
| Análise granulométrica (%)                            |                         |
| Areia grossa  | 44                      |
| Areia fina  | 19                      |
| Silte   | 5                       |
| Argila  | 32                      |
| Classificação textural                                | Franco-argiloso-arenoso |

<sup>a</sup>Média de três repetições ± desvio padrão, exceto para pH, CTC, P, Fe, Al e granulometria. <sup>b</sup>Não detectável.

medido em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi 4,2. O latossolo em estudo foi considerado muito ácido, pois quando o pH de um solo encontra-se abaixo de 5, sua acidez é considerada elevada<sup>15</sup>.

Observa-se pela classificação textural (Tabela 1), que esse solo apresentou 32 % de fração argila e por meio da difração de raios-X (Figura 1), verifica-se uma forte presença de caulinita. Na análise mineralógica da fração argila, além da caulinita, foram encontradas gibbsita, goethita e hematita. A presença de caulinita é compatível com os resultados obtidos para os valores das bases, que foram baixos (CTC efetiva), pois a caulinita ocorre em solos que sofrem lixiviação de bases.



**Figura 1.** Diffractograma de raios-X da fração argila do latossolo.

Os principais cátions trocáveis do solo são Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, que são considerados as bases dos solos. Os íons H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup> são responsáveis pela acidez do solo. A CTC, teoricamente, pode ser definida como a quantidade de cátions que um solo ou um material de solo pode reter nas suas cargas

negativas. A CTC potencial resulta da soma das bases trocáveis mais a acidez potencial. A acidez potencial é atribuída ao fato de a solução extratora (acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup>, pH 7), remover prótons de vários componentes do solo, causadores de acidez. Assim, além do próton e de alumínio-trocável (Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>)<sup>3+</sup>, ambos adsorvidos às partículas coloidais, removem-se também, os que podem ser doados por polímeros de alumínio e pelos grupos carboxílicos dos ácidos orgânicos<sup>15</sup>. Como pode ser observado na Tabela 1, o solo apresentou CTC potencial igual a 8,21 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> (centímol de carga por decímetro cúbico ou meg 100 cm<sup>-3</sup>), que quando comparada com resultados encontrados na literatura para amostras de solos de Minas Gerais, verifica-se que foi um valor médio de CTC potencial (4,6-10,0)<sup>24</sup>.

A relação C/N de um solo indica o grau de estabilização da matéria orgânica no mesmo<sup>25</sup>. A Tabela 1 mostra que o valor encontrado para esse solo foi igual a 20. 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 satisfatória. Sendo a relação C/N menor que 20, a decomposição ocorre com facilidade<sup>15</sup>. Apesar da 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 latossolo (4,2) é baixo, o que pode reduzir a ação microbiológica, pois o pH ideal para a ação dos microorganismos no solo é em torno de 7<sup>26</sup>. Outro fator que pode retardar esse processo é a baixa concentração de nutrientes, conforme encontrado para Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> trocáveis, que nesse latossolo foi de 0,5 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e 0,1 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, respectivamente. São considerados baixos valores de concentração de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> trocáveis para solos de Minas Gerais até 1,5 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e 0,5 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, respectivamente<sup>24</sup>.

No solo em estudo, a concentração de fósforo encontrada foi baixa, 2,6 mg dm<sup>-3</sup> (Tabela 1), quando comparada com solos de Minas Gerais<sup>24</sup> em que se encontram, para solos textura média, valores considerados baixos, entre 0-10 mg dm<sup>-3</sup>.

Objetivou-se, também, verificar as concentrações totais de metais na amostra de solo. Dentre os metais examinados (Tabela 1), estão presentes elementos não-essenciais, essenciais, e alguns metais pesados. Verificaram-se concentrações (em mg kg<sup>-1</sup>) mais elevadas de alguns elementos, como chumbo (12) e cobalto (15,9), quando comparadas com a média mundial<sup>5</sup>: Pb=10; Co=8. O mesmo pode se afirmar quanto ao cobre, cuja concentração atingiu 50 mg kg<sup>-1</sup>. Na litosfera, este elemento é considerado abundante, sendo a sua concentração média de 70 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto que é de 24 a 55 mg kg<sup>-1</sup> para a crosta terrestre<sup>1</sup> e 30 mg kg<sup>-1</sup> a média mundial. A concentração de ferro foi de 6,1 %, justificada quando se verifica o difractograma de raio-X (Figura 1), onde se observam minerais que contêm o ferro, como hematita (αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e goethita (αFeOOH).

Sabe-se que a composição química dos solos é variada e dependente de vários fatores, entre esses, a origem geológica e o clima<sup>5</sup>. A escassez de dados publicados referentes a concentração de metais em latossolos dificulta a comparação com os dados obtidos neste trabalho. No entanto, as concentrações dos metais examinados no solo em questão estão abaixo das concentrações totais críticas em solos<sup>27</sup>, isto é, aquelas acima das quais podem ocorrer toxicidade nas plantas.

Realizaram-se experimentos de adsorção a pH 5 com a concentração inicial de cobre igual a 150 mg L<sup>-1</sup>, para se definir o tempo de reação adequado para a construção das isotermas de adsorção. O tempo de agitação suficiente para completar o equilíbrio de adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup> varia para diferentes tipos de solos e com o pH e, segundo vários autores<sup>14,28-31</sup>, esse tempo encontra-se entre 1 e 24 h. Nos experimentos posteriores, o tempo estabelecido para a adsorção foi de 48 h, escolhido de acordo com os dados da Figura 2.

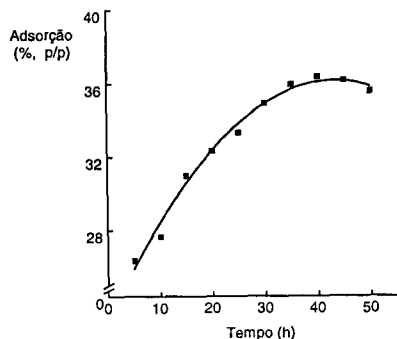
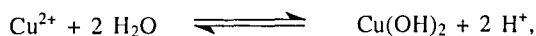


Figura 2. Adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em latossolo, em função do tempo.

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 baseou-se na concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  livres em solução e na quantidade de cargas superficiais negativas da fase sólida. Se, por um lado, a concentração dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta em solução 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  $\text{H}^+$ . 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 nula<sup>32</sup>.

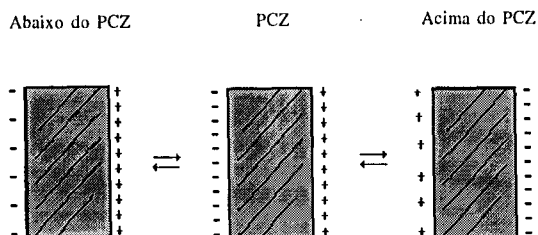


Figura 3. Representação esquemática de cargas do solo, em função do pH.

Como pode ser visto na Figura 4, que mostra a porcentagem da adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvidos em relação aos adicionados em função do pH para 48 h de reação, houve baixa adsorção para valores de pH menores que 5, podendo indicar que as partículas do solo estão protonadas. Em valores de pH acima de 9, houve redução na adsorção, possivelmente por ocorrer a solubilização da matéria orgânica, com consequente complexação do íon  $\text{Cu}^{2+}$ .

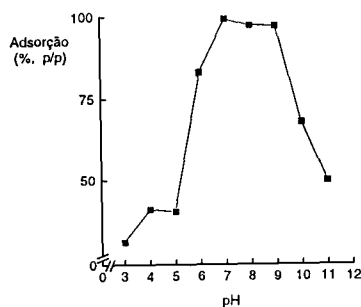


Figura 4. Adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em latossolo, em função do pH.

Resultados semelhantes foram observados na adsorção de cobre e zinco, em solos de clima tropical, ricos em turfas<sup>33</sup> e em estudos da interação de vários íons, entre eles o  $\text{Cu}^{2+}$ , com ácidos húmicos extraídos de latossolo, do município de Araponga, MG<sup>34</sup>. Pode-se observar ainda na Figura 4 que a elevada adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no solo em estudo 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, sob a forma de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Cálculos baseados no produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) foram realizados e mostraram que, para as concentrações utilizadas nos estudos de adsorção, os íons  $\text{Cu}^{2+}$  precipitaram em ausência de latossolo, 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, os valores de pH definidos para os estudos de adsorção foram 4 e 5; valores estes próximos aos encontrados para o solo em questão.

Nos experimentos desenvolvidos para verificar a melhor relação massa do solo/volume da solução, ajustou-se o pH inicial para  $5,0 \pm 0,2$ , 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 1:200<sup>35</sup> e 1:10<sup>23</sup>. 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 48h, com relação massa do solo/volume da solução de 1:40.

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 o coeficiente relacionado à energia de ligação desses nutrientes ao mesmo<sup>9,10,12,14</sup>. Entretanto, não se conhecem, até o momento, publicações envolvendo adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  por latossolos húmicos, utilizando-se tal isoterma. Dessa maneira, a falta de informações mais abrangentes não permite formular conclusões específicas.

Os resultados dos experimentos de adsorção, conduzidos em pH 5, são mostrados na Figura 5. Sugere-se que o processo de adsorção tenha ocorrido em duas etapas distintas. Resultados semelhantes foram encontrados em estudos de adsorção com zinco em solo<sup>10</sup>. 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 etapa<sup>36</sup>. Tem sido observado que o pH pode influenciar significativamente na adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  pelos solos<sup>35</sup>. Com base nessa informação, os experimentos de adsorção foram também realizados em pH 4. Podem-se verificar resultados semelhantes aos obtidos em pH 5 (Figura 6). Como a isoterma de adsorção de Langmuir apresentou duas regiões sugere-se, também neste valor de pH, que o elemento cobre possa estar ligado aos sítios de adsorção das partículas de solo de duas formas diferentes. Na segunda região, como os coeficientes relacionados às energias de ligação são menores, as ligações podem ser sugeridas como interação eletrostática e força de van der Waals.

A Tabela 2 mostra que os sítios de adsorção, para a parte inicial da curva, apresentaram alta energia de ligação  $a$  e baixa capacidade máxima adsorptiva  $b$ , 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

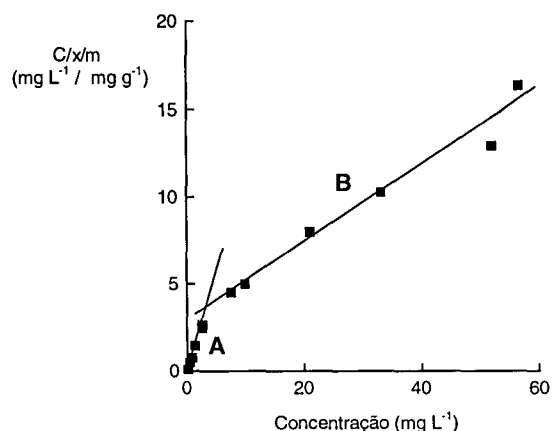


Figura 5. Adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no latossolo em pH 5. (A) primeira região de adsorção; (B) segunda região de adsorção.

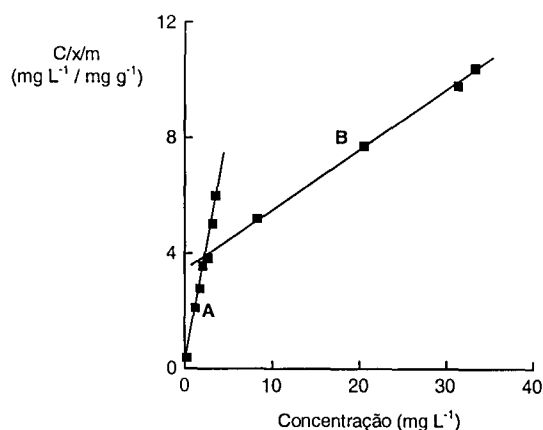


Figura 6. Adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no latossolo em pH 4. (A) primeira região de adsorção; (B) segunda região de adsorção.

menor quantidade de cobre, mas a energia que o mantém adsorvido poderá ser suficiente para que parte deste metal não fique livre no meio. Como a energia de ligação é bem maior na primeira região, supõe-se a ocorrência de formação de complexo 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  $\text{Cu}^{2+}$  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.

A capacidade máxima de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  variou entre 1,97 e 2,29  $\text{mg g}^{-1}$ , para valores de pH compreendidos entre 6,3 e 8,9, em solos do norte de Karnata<sup>14</sup>. Já em solos tropicais ricos em turfas<sup>33</sup>, a capacidade máxima de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , a pH

5,5, variou entre 0,051 e 0,09  $\text{mg g}^{-1}$ . A capacidade máxima de adsorção e o coeficiente relacionado à energia de ligação descritos para a interação de íons  $\text{Cd}^{2+}$ , em solos orgânicos da região sudoeste da Columbia Britânica<sup>37</sup>, variaram entre 4,490 e 6,171  $\text{mg g}^{-1}$  e entre 0,07 e 0,18  $(\text{mg L}^{-1})^{-1}$ , respectivamente.

Também foram realizados estudos em solos do Paraná<sup>23</sup>, onde a capacidade máxima de adsorção encontrada, para o íon  $\text{Zn}^{2+}$  em pH 4, variou entre 0,05 e 0,29  $\text{mg g}^{-1}$  de solo. Em pH 5 e 6, a variação foi, respectivamente, 0,08 a 0,39 e 0,15 a 0,68  $\text{mg g}^{-1}$  de solo.

## CONCLUSÕES

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 escolhida foi 1:40.

A boa relação linear obtida nos dados implica que a técnica foi adequada para estudos de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , 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  $\text{Cu}^{2+}$  possa estar ligado aos sítios de adsorção das partículas do solo de duas formas diferentes. Como o coeficiente relacionado à energia de ligação na primeira região é bem alto, supõe-se a ocorrência de formação de complexo. Na segunda região, em que os coeficientes relacionados 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  $\text{Cu}^{2+}$  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 íons  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvidos. Assim como a quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  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 ocorra modificações de equilíbrio do sistema devido à outros fatores.

## AGRADECIMENTO

Ao CNPq pela concessão de uma bolsa a Neusa Maria Alves no curso de Mestrado em Agroquímica do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Tabela 2. Coeficientes da equação de Langmuir para adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no latossolo de acordo com a região de adsorção e o pH.

|           | $b$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $a$<br>( $\text{mg L}^{-1}$ ) <sup>-1</sup> | Equação da reta<br>$Y = b_0 + b_1 X$ |         | Coeficiente de determinação<br>( $R^2$ ) |
|-----------|-------------------------------|---|--------------------------------------|---------|--|
|           |                               |   | $b_0$                                | $b_1$   |  |
| pH 5      |                               |   |                                      |         |  |
| 1ª região | 1,03                          | 6,73  | 0,15537                              | 0,97569 | 0,99                                     |
| 2ª região | 4,64                          | 0,07  | 3,12485                              | 0,21568 | 0,97                                     |
| pH 4      |                               |   |                                      |         |  |
| 1ª região | 0,63                          | 5,60  | 0,28563                              | 1,59825 | 0,99                                     |
| 2ª região | 4,67                          | 0,07  | 3,10141                              | 0,21402 | 0,97                                     |

## REFERÊNCIAS

1. Baker, D. E.; Copper. In *Heavy Metals in Soils*; Alloway, B. J., Ed.; Blackie Academic & Professional; Glasgow, 1993.
2. Malavolta, E.; *Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: Micronutrientes e Metais Pesados, Mito, Mistificação e Fatos*; Produ. Química; São Paulo, 1994.
3. Cooker, E. G.; Matthews, P. J.; *Water Sci. Technol.* **1983**, *15*, 209.
4. Tate, R. L.; Mineral availability and soil organic matter. In *Biological and Ecological. Effect*. Malabar; Krieger, 1992
5. Malavolta, E.; *Elementos de Nutrição de Plantas*; Agronômica Ceres; São Paulo, 1980.
6. Alloway, B. J.; Soil processes and the behaviour of metals. In *Heavy Metals in Soils*; Alloway, B. J., Ed.; Blackie Academic & Professional; Glasgow, 1993.
7. Lindsay, W.L.; *Chemical Equilibria in Soils*; John Wiley & Sons, Inc.; New York, 1979.
8. Vieira L. S.; *Manual de Ciência do Solo com Ênfase aos Solos Tropicais*; Agronômica Ceres; São Paulo, 1988.
9. Cunha, R. C.; *Dissertação de Mestrado*; ESALQ; Piracicaba, 1989.
10. Shumam, L. M.; *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **1975**, *39*, 454.
11. Barrow, N. J.; *J. Soil Sci.* **1978**, *29*, 447.
12. Shuman, L. M.; *Soil Sci.* **1988**, *146*, 248.
13. Sposito, G.; *The Chemistry of Soils*; Oxford University Press; New York, 1989.
14. Raghupathi, H. B.; Vasuki, N.; *J. Ind. Soil Sci.* **1993**, *41*, 70.
15. Kiehl, E. J.; *Manual de Edafologia*; Agronômica Ceres; São Paulo, 1979.
16. Defelipo, B. V.; Ribeiro, A. C.; Boletim de Extensão-Análise Química do Solo. UFV, Minas Gerais, s/d.
17. Havilagh, J.; *Laboratory Practice* **1977**, *545*.
18. Ohlweiler, O. A.; *Química Analítica Quantitativa*; Livros Técnicos e Científicos; Rio de Janeiro, 1981.
19. Silva, D. J.; *Análise de Alimentos (Métodos Químicos e Biológicos)*; UFV; Minas Gerais, 1960.
20. Embrapa; *Manual de Métodos de Análise do Solo*; Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; Rio de Janeiro, 1979.
21. Harada, Y.; Ynoko, A.; *Soil Sci. Plant Nutr.* **1980**, *26*, 127.
22. Msaky, J. J.; Calvet, R.; *Soil Sci.* **1980**, *150*, 513.
23. Machado, P. L. O.; Pavan, M. A.; *R. Bras. Ci. Solo.* **1987**, *11*, 252.
24. Lopes A. S.; Guimarães P. T. G.; Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais; Lavras, 1989.
25. Brady, N. C.; *Matéria Orgânica dos Solos Minerais*; Livraria Freitas Bastos; Rio de Janeiro, 1983.
26. Loures, E. G.; Comunicação Pessoal; UFV; Minas Gerais, 1996.
27. Alloway, B. J.; *Heavy Metals in Soils*; Black Academic & Professional; Glasgow, 1993.
28. Cavallaro, N.; McBride, M. B.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1978**, *42*, 550.
29. Jarvis, S. C.; *J. Soil Sci.* **1981**, *32*, 257
30. Kurd, F.; Doner, H. E.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1983**, *47*, 873.
31. Harter, R. D.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1983**, *47*, 47.
32. Raij, B. van; *Bragantia* **1973**, *32*, 337.
33. Naganuma, K.; Okazaki, M.; Yonebayashi, K.; Kyuma, K.; Vijarnsorn, P.; Babai, A. Z.; *Soil Sci. Plant. Nut.* **1993**, *39*, 445.
34. Jordão, C. P.; Costa, E. D.; Brune, W.; Goulart, A. T.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 517.
35. Mc Laren, R. G.; Crawford, D. V.; *J. Soil Sci.* **1973**, *24*, 443.
36. Harter, R. D.; Smith, G.; *Chemistry in the Soil Environment*; American Society of Agronomy; Madison, 1981.
37. John, M.; *Can. J. Soil Sci.* **1972**, *52*, 343.