



Estudo de adsorção de cobre em diferentes solos basálticos

Copper adsorption study in different basaltic soils

Victor Gabriel Pinto Pinheiro¹, Ismael Laurindo Costa Junior,² Juliane Maria Bergamin Bocardi³

RESUMO

Para determinar as características de adsorção de cobre (Cu) em três diferentes solos basálticos Neossolo regolítico (amostra A), Nitossolo vermelho (amostra B) e Latossolo vermelho (amostra C), utilizou-se a isoterma de Langmuir e Freundlich, e suas relações com algumas propriedades químicas e físicas dos solos. As curvas de adsorção foram preparadas com doses crescentes de Cu (0, 6, 10, 20, 40, 60 e 80 mg L⁻¹) em solução de KCl 0,1 M nas amostras de solo e foram calculadas com base nos valores de Cu remanescente. A amostra A, apresentou maior capacidade de adsorção que pode ser relacionada a maior CTC proveniente do alto teor de matéria orgânica. As amostras B e C, apresentaram maiores energias de ligação na qual foram relacionadas as adsorções específicas de esfera interna. Considerando-se que a retenção mais fraca de metais nas superfícies sólidas dos solos é um indicativo de disponibilidade e de capacidade de lixiviação, os resultados obtidos permitem identificar que o cobre no solo A mostrou-se fracamente e/ou menos retido, apresentando, portanto, maior risco de contaminação que os solos B e C.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; cobre; solo.

ABSTRACT

To determine the characteristics of copper (Cu) adsorption in three different basaltic soils Regolithic Neosol (sample A), Red Nitisol (sample B) and Red Oxisol (sample C), the Langmuir and Freundlich isotherm was used, and their relationships with some chemical and physical properties of soils. The adsorption curves were prepared with increasing doses of Cu (0, 6, 10, 20, 40, 60 and 80 ppm in 0.1 M KCl solution in the soil samples and were calculated based on the remaining Cu values. Sample A presented a higher adsorption capacity, which can be related to a higher CEC resulting from the high content of organic matter. Samples B and C presented higher binding energies, which could be related to specific adsorptions of the inner sphere. Considering that the weaker retention of metals on solid soil surfaces is an indication of availability and leaching capacity, the results obtained allow us to identify that copper in soil A was weakly and/or less retained, therefore presenting a greater risk of contamination than soils B and C.

KEYWORDS: adsorption; copper; soil.

INTRODUÇÃO

O solo é um dos pilares fundamentais para a sustentabilidade de nossos ecossistemas e da produção agrícola global. É nesse substrato terrestre que as plantas buscam os nutrientes essenciais para o seu crescimento e desenvolvimento. Entre esses nutrientes, o cobre (Cu) emerge como um micronutriente crítico, desempenhando um papel central na fisiologia vegetal. A falta de Cu pode resultar em deficiências nutricionais nas plantas, prejudicando seu crescimento e produtividade.

¹Bolsista Voluntário. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: victorpinheiro@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4926925857670053.

²Docente no Curso Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: ismael@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8830429960630659

³Docente no Curso Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: julianel@utfpr.edu.br. ID Lattes: 5629436606338676

No entanto, tão crucial quanto a presença adequada de Cu no solo é a compreensão de sua toxicidade quando presente em excesso. A toxicidade do Cu interfere na compreensão de outros nutrientes essenciais, relacionados à biodiversidade do solo e pode contaminar corpos d'água próximos, causando impactos significativos em ecossistemas aquáticos. É importante notar que os valores de concentração de Cu no solo são frequentemente medidos em estudos de análise de solo para avaliar a disponibilidade deste para as plantas. No entanto, a concentração total de Cu no solo nem sempre reflete a quantidade disponível para as plantas, uma vez que a disponibilidade depende de fatores como pH do solo, matéria orgânica, presença de outros minerais e características específicas do solo.

Para fornecer uma base sólida para a compreensão da interação entre o Cu e o solo, utiliza-se modelos renomados como Langmuir e Freundlich. O modelo de Freundlich descreve a adsorção de Cu como um processo não linear e dependente da concentração, enquanto o modelo de Langmuir descreve a adsorção como um processo monomolecular com uma capacidade máxima de adsorção. Ambos os modelos são usados para compreender a adsorção de metais e poluentes no solo, sendo considerados indicativos da solubilidade, mobilidade e disponibilidade destes às plantas e animais.

Neste contexto, este estudo buscou investigar o fenômeno de adsorção do Cu em três diferentes solos basálticos do estado do Paraná e analisar a influência das características dos solos sobre os parâmetros de adsorção obtidos pelas equações de Langmuir e de Freundlich.

METODOLOGIA

As amostras de solos foram coletadas da camada superficial (0 - 20 cm) de três classes de solos com ocorrência na Bacia Hidrográfica do Paraná III (BP3): um Neossolo Regolítico (amostra A), um Nitossolo Vermelho (amostra B) e um Latossolo Vermelho (amostra C), quadro 1. As amostras de solo foram destorroadas, secas ao ar, passadas em peneira de 2 mm de diâmetro de malha. Após secas e peneiradas as amostras foram caracterizadas química e fisicamente de acordo com os métodos preconizados por Embrapa (1997):

A análise granulométrica (textura) foi realizada pelo método do densímetro, empregando-se NaOH como agente dispersante. O pH foi determinado por potenciômetro na suspensão solo-água, na proporção de 1:2,5 (m/v). A extração da acidez potencial das amostras foi realizada com solução de acetato de cálcio com pH ajustado em 7 e titulação alcalimétrica do extrato. O teor de Carbono orgânico foi determinado por oxidação da matéria orgânica com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal. K^+ , Na^+ e P foram extraídos pela solução de Mehlich-1, composta pela mistura de ácido clorídrico ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e ácido sulfúrico ($0,0125 \text{ mol L}^{-1}$). Os teores de K^+ , Na^+ foram determinados por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). A determinação de P disponível foi feita por espectroscopia (UV/Vis).

K^+ , Na^+ e P foram extraídos por uma solução composta pela mistura de ácido clorídrico ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e ácido sulfúrico ($0,0125 \text{ mol L}^{-1}$), conhecida como solução de Mehlich-1. Os teores de K^+ , Na^+ foram determinados por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Ca^{+2} , Mg^{+2} e Al^{+3} trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L^{-1} . Al^{+3} foi titulado com NaOH na presença de azul de bromotimol. Ca^{+2} e o Mg^{+2} K^+ , Na^+ foram



determinados por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). A partir dos dados analíticos, foram calculadas a capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7,0 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$).

Quadro 1 - localização, município e classes de solo da bp3.

Amostra	Latitude	Longitude	Município	Solos
A	24°22'56.60"S	54° 9'11.00"O	Mercedes	Neossolo Regolítico
B	25°12'9.03"S	54° 1'53.72"O	Medianeira	Nitossolo Vermelho
C	25°19'30.80"S	54° 2'19.76"O	Medianeira	Latossolo Vermelho

Fonte: Autoria própria (2023)

As amostras de solo (0,5 g de TFSA), foram acondicionadas em tubos de centrífuga de 25 mL, em duas repetições, com as soluções de tratamento de Cu (20 mL) de concentrações 0, 6, 10, 20, 40, 60, 80 mg L⁻¹ do elemento em KCl 0,01 M, foram agitadas durante 1 h a 140 rpm e deixadas em repouso 24 h, a temperatura ambiente (22 ± 2 °C). Após o período de repouso as suspensões foram filtradas e analisadas para Cu por espectrofotometria de absorção atômica. As concentrações de Cu adsorvidas foram consideradas a diferença entre aquelas inicialmente adicionadas e as remanescentes após o período de equilíbrio.

Com os dados experimentais, construíram-se isotermas de adsorção, plotando-se a quantidade de metal adsorvido na ordenada e a concentração de equilíbrio na abcissa. Com os gráficos plotados, ajustaram-se as equações dos modelos de Langmuir (1) e de Freundlich (2) em sua forma original, de acordo com as expressões, onde:

$$(1) \quad \frac{x}{m} = \frac{K_L \cdot C \cdot b_L}{1 + K_L \cdot C} \quad (2) \quad \frac{x}{m} = K_F \cdot C^b$$

(1) Langmuir

C: concentração de Cu na solução de equilíbrio em mg L⁻¹;

x/m: quantidade de Cu adsorvida em mg g⁻¹ de solo;

b_L: capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

K_L: constante relacionada com a energia de ligação (L mg⁻¹) de Cu no solo;

(2) Freundlich

x/m quantidade de Cu adsorvida em mg g⁻¹ de solo;

C: concentração de Cu na solução de equilíbrio em mg L⁻¹;

K_F coeficiente de adsorção de Freundlich, L mg⁻¹;

b: 1/n estimativa do parâmetro de ajuste, adimensional

Após o ajuste dos dados, utilizou-se o modelo de Langmuir para estimar a capacidade máxima de adsorção (b) e a constante relacionada com a energia de ligação (K_L). Os parâmetros do modelo de Freundlich (K_F e b) também foram estimados neste trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas dos parâmetros de caracterização das amostras encontram-se apresentados na Quadro 2. A amostra A correspondente ao Neossolo Regolítico, demonstrou maior teor de fósforo (P) e Carbono orgânico (CO) (Quadro 2), quando



comparado às demais amostras, podendo indicar que o P se apresenta combinado às frações orgânicas do solo (COSTA *et al.*, 2017). Esse resultado, pode estar associado às características particulares dos Neossolos que por serem rasos, alguns com horizontes superficiais com menos de 20 cm de espessura sobrejacente à rocha, mostram acúmulo de matéria orgânica na superfície (EMBRAPA, 2017).

Quadro 2 - Características químicas e física das amostras dos solos estudados.

Amostras	pH	CO (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	CTC	
							(cmol _c dm ⁻³)	
A	6,43	29,07	19,45	27	37	36	26,54	2,31
B	5,42	14,85	1,47	15	41	44	11,22	6,52
C	4,97	20,01	5,62	14	31	54	14,99	7,92

Fonte: autoria própria (2023)

Os solos B e C mostraram maiores teores de argila e acidez potencial, e menores valores de CTC (Quadro 2). Essa característica de baixa fertilidade natural ocorre devido ao grau de intemperismo avançado desses solos e consequente lixiviação de cátions.

Os coeficientes de correlação R² mostram que os dados experimentais foram bem ajustados tanto à isoterma de Langmuir quanto à de Freundlich (Quadro 3). Entretanto, notou-se uma aproximação maior da isoterma de Langmuir que as obtidas pela isoterma de Freundlich (Quadro 3).

Quadro 3 – Parâmetros dos modelos matemáticos das Isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção Cu em solos

Modelo/Parâmetro		Solo A	Solo B	Solo C
Langmuir	b _{max} (mg.g ⁻¹)	0,55 (±0,02)	0,13 (±0,01)	0,12 (±0,005)
	K _L (L.mg ⁻¹)	0,07 (±0,01)	0,19 (±0,05)	0,18 (±0,0)
	R ²	0,99	0,97	0,98
Freundlich	K _F (L.mg ⁻¹)	0,09 (±0,04)	0,05 (±0,01)	0,04 (±0,01)
	n	2,63 (±0,40)	4,86 (±0,9)	4,69 (±1,14)
	R ²	0,95	0,92	0,92

Fonte: autoria própria (2023)

Verifica-se graficamente na Figura 1 (solos B e C) que à medida que a concentração aumenta, as quantidades adsorvidas tendem ser constantes indicando possível saturação dos sítios de adsorção. Os valores de adsorção máxima ou parâmetro b da equação de Langmuir e os valores da constante K_L relacionada com a energia de ligação variaram nos solos em função de suas características físicas e químicas (Quadro 2 e 3). As relações entre os teores de Cu na solução de equilíbrio e os adsorvidos no solo indicam que os solos são diferentes quanto a afinidade de adsorção.

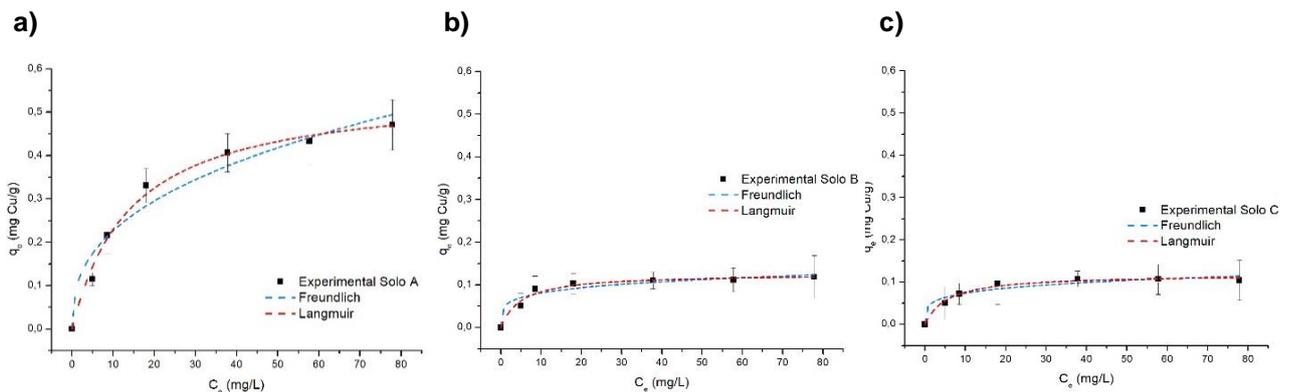
A alta capacidade de adsorção de Cu (b_{max}) no solo A (Quadro 3), provavelmente está associada ao maior conteúdo de matéria orgânica e consequentemente maior CTC desse solo (Quadro 2). As cargas elétricas de superfície da matéria orgânica são as maiores contribuidora na CTC dos solos (ALLOWAY, 2013). Assim, devido a maior oferta de sítios de adsorção disponíveis nos coloides do solo A, sua capacidade de retenção de Cu será maior, sugerindo que a mobilidade de Cu no solo é diminuída (FAGNANO *et al.*, 2020; SPOSITO, 1989; NASCIMENTO; FONTES, 2004; ALLOWAY, 2013).

O Cu demonstra uma notável afinidade para interagir com compostos orgânicos e minerais do solo. Esse elemento exibe tendência a se acumular na camada superficial. Essa tendência sugere que a disponibilidade elevada de sítios de adsorção, decorrente da

presença de uma alta quantidade de matéria orgânica e da capacidade de troca catiônica (CTC), deve ser considerada como o principal fator que explica a maior capacidade de retenção do Cu no solo (FAGNANO *et al.*, 2020; BARROS, 1994).

Entretanto sabe-se que a adsorção por atração eletrostática na dupla camada difusa (adsorção não específica) na qual a CTC é o fator decisivo, tem retenção mais fraca podendo ser um indicativo de disponibilidade e de capacidade de lixiviação.

Figura 1 - Curvas de adsorção de cobre estimadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich



Fonte: autoria própria (2023)

O Cu pode ser também adsorvido pela complexação de superfície (adsorção específica), processo no qual o elemento se liga à matriz do solo por ligações covalentes e envolve energia de ligação mais elevada (SELIM, 1992). Nesse contexto, verificou-se que os solos B e C apresentaram os maiores valores da constante K_L que está relacionada com a energia livre de adsorção, ou afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. Além disso, esses mesmos solos mostraram maiores valores no parâmetro n de Freundlich relacionado com a energia média de adsorção (Quadro 3). Em geral, quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (LINHARES, 2001). Nesse contexto, esse resultado provavelmente pode ser atribuído à maior seletividade das superfícies dos colóides para o Cu, resultando na formação de complexos de esfera interna com maior estabilidade, e consequente menor mobilidade do elemento (SPARKS, 1995). Este fato foi demonstrado por Nascimento (2001), na qual verificou menor disponibilização do Cu para as plantas em virtude da baixa possibilidade de dessorção.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados desse estudo mostram que a capacidade de adsorção de Cu no solo A (Neossolo Regolítico) está diretamente relacionada à sua maior CTC devido à presença de matéria orgânica que disponibiliza maior oferta de sítios de adsorção. Entretanto, esses resultados sugerem que devido a fraca retenção dessa atração, a mobilidade de Cu no solo pode facilmente ser alterada. As amostras de solos B e C, Nitossolo Vermelho e Latossolo Vermelho respectivamente, apresentam maiores energias de ligação, esse resultado foi associado a uma adsorção de Cu mais específica e forte, o que contribui para a formação

de complexos estáveis e, conseqüentemente, para uma menor mobilidade do Cu nesses solos.

Esses resultados são importantes para compreender a dinâmica do Cu no solo e podem ter implicações significativas na gestão ambiental e agrícola. Do ponto de vista ambiental, esses resultados indicam uma baixa disponibilidade desse metal quando presentes no solo como contaminante.

Agradecimentos

À UTFPR-MD pela oportunidade da iniciação científica voluntária

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. 3. ed. London: Springer, 2013.

BARROS, M. C. P.; PAULA, M. O. O. Caracterização físico-química do ácido húmico de solo da Ilha de Cananeia e de sua interação com Fe(III), Cu(II) e Cd(II). **Química Nova**, v. 17, n. 5, p. 376-380, 1994.

COSTA, R. D. S. *et al.* Teores naturais de metais pesados em solos da região sul do estado do Amazonas. **Semina Ciências Agrárias**, v. 38, n. 6, p. 3499-3514, 2017.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2017.

FAGNANO, M. *et al.* Copper accumulation in agricultural soils: Risks for the food chain and soil microbial populations. **Science of the Total Environment**, v. 734, n. 39434, p. 1-11, 2020.

MEDINA, E. F. *et al.* Seleção de solos da região de viçosa para utilização como barreira química para metais pesados. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 3, p. 0349–0352, 2018.

NASCIMENTO, C.W.A. Dessorção, extração e fracionamento de zinco, cobre e manganês em solos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 60p. (Tese de Doutorado)

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

SELIM, H. M. Modelling the transport and retention of inorganics in soils. **Advances in Agronomy**, v.47, p.331-384, 1992.

SPARKS, D.L. Sorption phenomena on soils. In: SPARKS, D.L., ed. **Environmental soil chemistry**. San Diego, p. 99-139, 1995.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Nova York: Oxford University Press. 277p. 1989.