

XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO

CONQUISTAS & DESAFIOS da Ciência do Solo brasileira

De 05 a 10 de
agosto de 2007

Serrano Centro de
Convenções
Gramado/RS



XXXI
CONGRESSO CONQUISTAS
BRASILEIRO & DESAFIOS
DE CIÊNCIA da Ciência do
DO SOLO Solo brasileira



De 05 a 10 de agosto de 2007 Serrano Centro de Convenções - Gramado-RS

Realização:



Promoção:



Apoio:



Patrocínio:





XXXI
CONGRESSO BRASILEIRO
DE CIÊNCIA DO SOLO
CONQUISTAS & DESAFIOS
da Ciência do Solo brasileira



De 05 a 10 de agosto de 2007 Serrano Centro de Convenções - Gramado-RS

Estudo de Adsorção de Cobre (II) em Modelos Poliméricos de Ácidos Húmicos

MARCELENE FERRARI BARRIQUELLO⁽¹⁾, NELSON CONSOLIN FILHO⁽²⁾, MARCOS YASSUO KAMOGAWA⁽³⁾ & LADISLAU MARTIN-NETO⁽⁴⁾

RESUMO – As substâncias húmicas (SH) são bem conhecidas por serem a principal componente da matéria orgânica (MO) do solo e são de suma importância para o crescimento das plantas e no controle do destino de poluentes e carbono orgânico do meio ambiente. Há a necessidade de se conhecer melhor o comportamento adsorptivo de metais pelas SH. A partir de moléculas precursoras de substâncias húmicas, prepararam-se polímeros sintéticos comparáveis com amostras de ácidos húmicos (AH) extraídos de solo. Obteve-se um polímero com características análogas às dos ácidos húmicos através de reações de síntese, por meio de polimerização oxidativa em meio alcalino utilizando como precursores a p-benzoquinona, hidroquinona e o ácido 4-aminobenzóico. As amostras de ácidos húmicos natural e sintéticos foram usadas para verificar o comportamento de adsorção do íon Cu^{2+} nesses substratos. Os modelos matemáticos descritos pelas equações de Langmuir e Freundlich foram aplicados e os valores de intensidade máxima de adsorção K' (Langmuir), capacidade máxima de adsorção b (Langmuir) e capacidade de adsorção do adsorvente m (Freundlich), foram obtidos. Solução de sulfato de cobre contendo diferentes concentrações de cobre foi adicionada às amostras de ácidos húmicos natural e sintéticos. Através de estudos de solubilidade, selecionou-se o pH 3 para o desenvolvimento do experimento de adsorção. O íon Cu^{2+} apresentou adsorção favorável, com respostas de correlação linear (RL) nas isotermas de Langmuir dentro das faixas desejadas.

Introdução

As substâncias húmicas estão perto de ser o mais abundante dos componentes orgânicos da natureza. Elas estão presentes em todos os solos e águas naturais que contêm matéria orgânica. As substâncias húmicas possuem características importantes como: alta capacidade de retenção de água, com importante papel regulador para evitar processos erosivos no solo; retenção de calor devido a sua coloração escura, beneficiando a germinação de sementes e o desenvolvimento de raízes; aeração do solo devido aos agregados oriundos da combinação das SH com argilas; alta capacidade de troca catiônica (CTC), sendo que na maioria das situações, as SH são a principal reguladora

da CTC do solo; complexação ou quelação com pesticidas e metais pesados, diminuindo as concentrações desses materiais e, conseqüentemente, a toxicidade no solo; formação de complexos com íons micronutrientes de plantas (Fe, Mn, Cu, Zn, Mo e outros) o que permite a migração dos mesmos e os torna biodisponíveis[1].

Com a finalidade de se obter informações com respeito à estrutura química das SH, vêm sendo utilizados compostos sintéticos com cadeias poliméricas que possuam características análogas às das SH, como polímeros fenólicos [2]. Zunino *et al.*[3] utilizaram modelos de ácidos húmico e fúlvico do tipo polimérico para estudar o comportamento competitivo de Zn^{2+} e Mg^{2+} . Grande progresso nos estudos de metais pode ser feito usando polímero como modelos similares as SH, no qual os sítios de ligação são melhores definidos, pois os grupos funcionais e os átomos doadores de elétrons podem ser definidos usando precursores específicos.

O cobre tem alta afinidade por vários materiais, como pelas SH e lignocelulósicos [4]. O Cu^{2+} pode formar complexos fortes e estáveis com o ácido húmico (AH). Estudos de EPR mostram duas propostas de ligação com o Cu^{2+} , a primeira com ligantes nitrogenados, mais estáveis e, portanto menos disponível para as plantas e a segunda, com ligantes oxigenados, menos estáveis [5].

Portanto, conhecer o comportamento de adsorção de metais pelas SH torna-se importante para prever os impactos ambientais causados pelos mesmos. Dentro deste contexto, o objetivo desta pesquisa foi estudar o comportamento de adsorção do íon Cu^{2+} em modelos poliméricos de ácidos húmicos, utilizando-se os modelos matemáticos descritos pelas equações de Langmuir e Freundlich.

Palavras-Chave: adsorção, cobre(II), ácido húmicos.

Material e métodos

A. Obtenção dos ácidos húmicos natural e sintéticos

A extração do ácido húmico natural (AH) realizou-se segundo a metodologia da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Foi utilizado p-benzoquinona e a mistura de hidroquinona e ácido 4-aminobenzóico como precursores para obtenção amostras dos ácidos húmicos sintéticos (AHSI e AHSII). Colocou-se a solução em um frasco o qual foi borbulhada com ar purificado com NaOH (para remover CO_2) em uma razão de 1 L/min. Depois de vinte e duas horas de reação obteve-

se uma mistura viscosa e marrom que foi tratada com HCl concentrado, ocorrendo precipitação. Coletou-se o precipitado marrom-escuro por filtração (adaptado da literatura [6]).

B. Análise Elementar e Determinação do Teor de Cinzas

As análises químicas elementares foram feitas utilizando o aparelho CHNS-O da marca CE-Instruments EAGER 200, do Departamento de Química da UFSCar.

Fizeram-se as determinações do teor de cinzas pesando-se e calcinando-se aproximadamente 10 mg de amostra (AH, AHSI e AHSII), em cadinho de platina a uma temperatura de 600 °C durante 2 horas. Calculou-se o teor de cinzas por diferença de massas.

C. Teste de solubilidade

Utilizou-se soluções preparadas a partir de 50 mg de amostra em 25 mL de água deionizada, ajustadas para pH 3, 5, 7, 9 e 11 com adição de HCl ou NaOH diluído. Mediu-se a absorbância no comprimento de onda de 280 nm contra o meio como branco. As amostras foram deixadas em meio aquoso durante cinco dias a temperatura ambiente com agitação ocasional. Em todos os experimentos (adsorção e solubilidade) manteve-se a relação massa/volume, isto é, 50 mg de amostra para 25 mL de solução aquosa.

D. Adsorção de ions Cu^{2+} nos ácidos húmicos

Utilizou-se soluções preparadas a partir de 50 mg de amostra em 25 mL de solução de cobre 10 mg/L em pH 3. Foram realizadas adsorções a temperatura ambiente e com variação de tempo de 3, 6, 9, 12, 24, 48, 72 e 96 horas. A concentração de cobre adsorvido pelos ácidos húmicos natural (AH) e sintético (AHSI e AHSII) foi determinada por diferença entre a concentração inicial das soluções e a concentração de cobre medido nos tempos determinados. As medidas foram realizadas em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica SpectrAA - 800 - Varian.

Para o estudo de equilíbrio de adsorção utilizou-se soluções preparadas a partir de 50 mg de amostra em 25 mL de solução de cobre nas seguintes concentrações: 10, 20, 40 e 60 mg/L em pH 3. Foram realizadas adsorções a temperatura ambiente (~25°C). Neste experimento utilizou-se um tempo fixo de 10 dias. A concentração de cobre adsorvido pelos ácidos húmicos natural (AH) e sintético (AHSI e AHSII) foi determinada por diferença entre a concentração inicial das soluções e a concentração de cobre medido nos tempos determinados. As medidas foram realizadas em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica SpectrAA - 800 - Varian. Todo o estudo de adsorção foi realizado em duplicata

Resultados e Discussão

A. Obtenção dos ácidos húmicos natural e

sintéticos

Sabe-se que polihidroxiifenóis como as hidroquinonas e também quinonas como a p-benzoquinona, são muito sensíveis à ação de soluções alcalinas e levam a produtos poliméricos conhecidos como ácidos húmicos sintéticos (AHS). O propósito de sintetizarem-se esses polímeros foi de que as informações obtidas a partir desses precursores sintéticos possam ser usadas para um melhor entendimento da complexa estrutura dos ácidos húmicos naturais. Os rendimentos das reações de polimerização oxidativa em meio alcalino da p-benzoquinona e hidroquinona com ácido 4-aminobenzoico foram de 4,12 g (76,36 % em peso) de ácido húmico sintético (AHSI) e 0,62 g (7,52 % em peso) de ácido húmico sintético (AHSII), respectivamente.

B. Análise Elementar e Determinação do Teor de Cinzas

Segundo a literatura [7] a composição elementar dos ácidos húmicos tem valores médios de 53,8-58,7% para o carbono, 3,2-6,2% para o hidrogênio, 32,8-38,3% para o oxigênio, 0,8-4,3% para o nitrogênio e 0,1-1,5% para o enxofre. Na Tabela 1 são mostrados os valores de composição elementar e teor de cinzas. O AHSI mostrou uma quantidade de oxigênio superior a 40% pela análise elementar (valores calculados por diferença), apresentando similaridade com a quantidade de oxigênio encontrada para o ácido húmico natural AH que também mostrou valor acima de 40%. O AHSII apresentou uma menor quantidade de oxigênio com relação ao AHSI, porém apresentou uma maior quantidade de nitrogênio em sua estrutura. A quantidade de nitrogênio presente no AHSII pode favorecer o processo de complexação com íons metálicos.

C. Teste de solubilidade

Foram realizados experimentos para se determinar 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 solubilidade dos ácidos húmicos. Observou-se que, quando os ácidos húmicos (natural e sintéticos) são colocados em contato com solução aquosa básica (acima de pH 7), ocorre uma maior solubilidade destas. Esta solubilidade é comprovada pelo aumento do pico de absorção na região de 280 nm. É visto também, picos mais definidos para os ácidos húmicos sintéticos (AHSI e AHSII) em relação ao ácido húmico natural extraído de solo (AH). Isto se deve em função da grande quantidade e variabilidade de grupos cromóforos, existentes nas moléculas húmicas, os espectros obtidos por absorção de luz no UV-Visível são geralmente formados pela sobreposição de várias bandas, sem máximos definidos, apresentando absorção decrescente com o aumento do comprimento de onda.

D. Adsorção de ions Cu^{2+} nos ácidos húmicos

A partir dos resultados obtidos e do tratamento cinético (Figura 1), foi possível estimar o tempo de equilíbrio (teq) necessário para a adsorção do Cu^{2+} nos ácidos húmicos estudados. A partir dos tempos de equilíbrio, vimos que a

velocidade de adsorção do Cu^{+2} é maior para o AHSII, seguido respectivamente pelos AH e AHSI.

A relação entre a quantidade de substância adsorvida por um adsorvente e a precisão da concentração de equilíbrio a uma temperatura constante se denomina isoterma de adsorção. Com os resultados obtidos do estudo de equilíbrio foram traçadas as isotermas de Langmuir e Freundlich para Cu^{+2} adsorvido nos ácidos húmicos natural e sintéticos (Figuras 2 e 3), sendo possível o desenvolvimento de equações representativas do referido processo através da análise das isotermas. As isotermas segundo os modelos citados são muito comuns nos processos de adsorção e no tratamento de efluentes contaminados.

A expressão para o modelo de Langmuir é:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{K' b C} + \frac{1}{b}$$

onde: W = Quantidade adsorvida por massa de adsorvente; C = Concentração do metal no equilíbrio; K' = constante relacionada à energia de adsorção máxima; b = constante relacionada à capacidade de adsorção máxima.

A expressão para o modelo de Freundlich é:

$$\log W = m \log C + \log b$$

onde: W e C têm o mesmo significado daqueles atribuídos à isoterma de Langmuir; m = constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente; b = constante relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente. Cada uma das constantes determinadas nestas isotermas nos fornece interpretações do comportamento da adsorção proporcionando dessa forma, informações importantes sobre o mecanismo de adsorção a uma determinada temperatura. As isotermas são convexas, ou seja, são favoráveis, pois grandes quantidades trocadas podem ser obtidas com baixas concentrações. As constantes obtidas para o Cu^{+2} adsorvido nos ácidos húmicos natural e sintéticos estão listadas na Tabela 2.

Pelo valor de K' na isoterma de Langmuir temos que a preferência da adsorção é $\text{AH} > \text{AHSII} > \text{AHSI}$. A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida como:

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0}$$

onde, C_0 é a concentração inicial do metal mais alta (mg/L) e b é a constante de Langmuir. O valor de RL entre 0 e 1 indica adsorção favorável na análise da isoterma de Langmuir. Os valores de RL estão listados na Tabela 3.

Conclusões

Desenvolveram-se testes preliminares (cinética de adsorção), para avaliar as condições mais adequadas para conduzir os experimentos de adsorção, na construção das isotermas de Langmuir e Freundlich, estes testes mostraram que os tempos de adsorção para obter o equilíbrio (teq) dos sistemas foram 2, 24 e 48 horas para os ácidos húmicos AHSII, AH e AHSI

respectivamente. Portanto, o tempo total de adsorção de 10 dias (240 horas) foi mais que adequado para conduzir o estudo do equilíbrio de adsorção. A boa relação obtida nos dados implica que a técnica foi adequada para os estudos de equilíbrio de adsorção de íons Cu^{+2} nos ácidos húmicos estudados. É visto que, quando o parâmetro de Langmuir K' é alto, supõe-se a formação de complexo Cu-AH, quando o valor do parâmetro é baixo, podem-se sugerir ligações menos intensas, como por interações eletrostática ou força de van der Waals. Os valores de RL entre 0 e 1 indicaram adsorções favoráveis na análise da isoterma de Langmuir.

Os modelos de isotermas testados se adequaram bem à proposta de trabalho gerando valores bons dos parâmetros estudados. Os valores dos parâmetros referentes a isoterma de Langmuir são os que apresentaram melhor adequação aos pontos experimentais.

Agradecimentos

A CAPES pela concessão de bolsa modalidade PRODOC a Marcilene Ferrari Barriquello. Colaboraram também com financiamento a CNPq, FAPESP (proc.nº 02/07724-0) e a EMBRAPA Instrumentação Agropecuária. Ao técnico Victor Rogério Del Santo da Embrapa Pecuária Sudeste.

Referências

- [1] STEVENSON, F.J. 1982. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. New York: Wiley. 443p.
- [2] WUNDERWALD, U.; KREISEL, G.; BRAUN, M.; SCHULZ, M. 2000. Formation and degradation of a synthetic humic acid derived from 3-Fluorocatechol. *Appl Microbiol Biotechnol*, 53: 441-446.
- [3] ZUNINO, H.; AGUILERA, M.; CAJOZZI, M.; PEIRANO, P.; BORIE, F.; MARTIN, J.P. 1979. Metal-binding organic macromolecules in Soil: 3. competition of Mg(II) and Zn(II) for binding sites in humic acid and fulvic-type model polymers". *Soil Science*, 128: 257-266.
- [4] CONSOLIN FILHO, N.; HECHENLEITNER, A. A. W.; PINEDA, E. A. G. Copper (II) Adsorption Onto Sugar Cane Bagasse. *International Journal of Polymeric Materials*, Malaysia, v. 34, p. 211-218, 1996.
- [5] MARTIN-NETO, L.; NASCIMENTO, O.R.; TALAMONI, J.; POPPI, N.R. 1991. EPR of micronutrients - humic substances complexes extracted from brazilian soil. *Soil Science*, 151: 369-376.
- [6] CATALDO, F. 1998. On the structure of macromolecules by oxidative polymerization of polyhydroxyphenols and quinines. *Polymer International*, 46: 263-268.
- [7] SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. 1978. Soil organic matter. Amsterdam: Elsevier Scientific. 319p.

Tabela 1 – Características físico-químicas do ácido húmico natural extraído de solo (AH) e dos ácidos húmicos sintéticos (AHSI e AHSII).

Amostras	N	C	H	S	O*	Teor de Cinzas
			%			%(m/m)
AH	3,9	44,5	4,9	0,7	46,0	7,0
AHSI	0,3	55,6	3,4	0	40,7	0,8
AHSII	6,0	56,5	3,7	0	33,8	6,5

*Calculado por diferença: % O = 100 - % (C + H + N + S).

Tabela 2: Parâmetros das Equações das Isotermas de Langmuir e Freundlich para o Cu^{+2} adsorvidos no ácido húmico natural extraído de solo (AH) e ácidos húmicos sintéticos (AHSI e AHSII).

Ácido Húmico	m (Freundlich)	K' (Langmuir) (L.g^{-1})	b(Langmuir) (L.mg^{-1})
AH	0,86359	148,13483	0,01295
AHSI	0,74701	67,21930	0,06443
AHSII	0,80275	90,99663	0,20711

Tabela 3: Valores de RL para o Cu^{+2} adsorvido no ácido húmico natural extraído de solo (AH) e ácidos húmicos sintéticos (AHSI e AHSII).

Ácido Húmico	RL
AH	0,56275
AHSI	0,20552
AHSII	0,07448

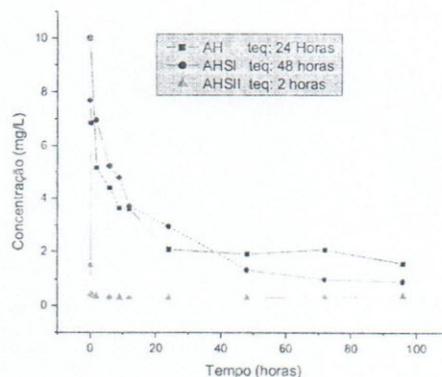


Figura 1: Estudo cinético das interações entre o Cu^{+2} e os ácidos húmicos natural (AH) e sintéticos (AHSI e AHSII).

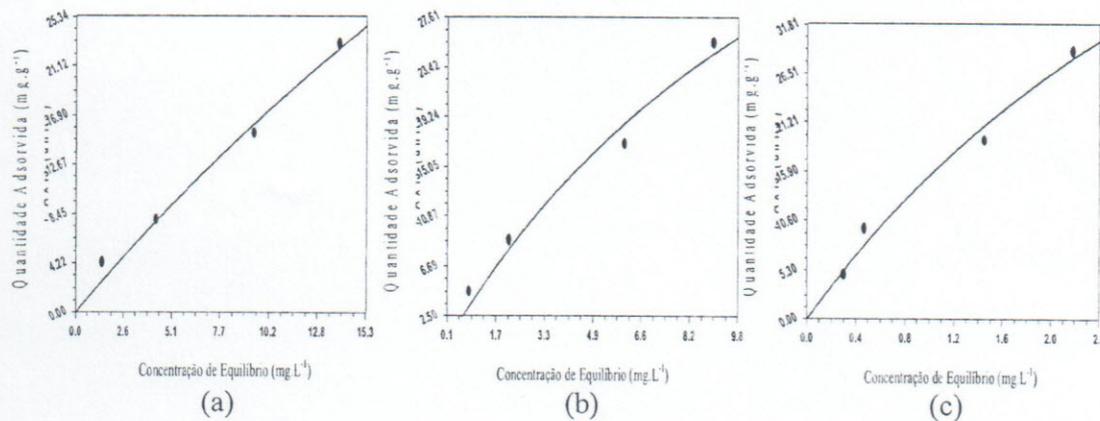


Figura 2: Isotermas de Langmuir para o Cu^{+2} adsorvido em: (a) AH; (b) AHSI e (c) AHSII.

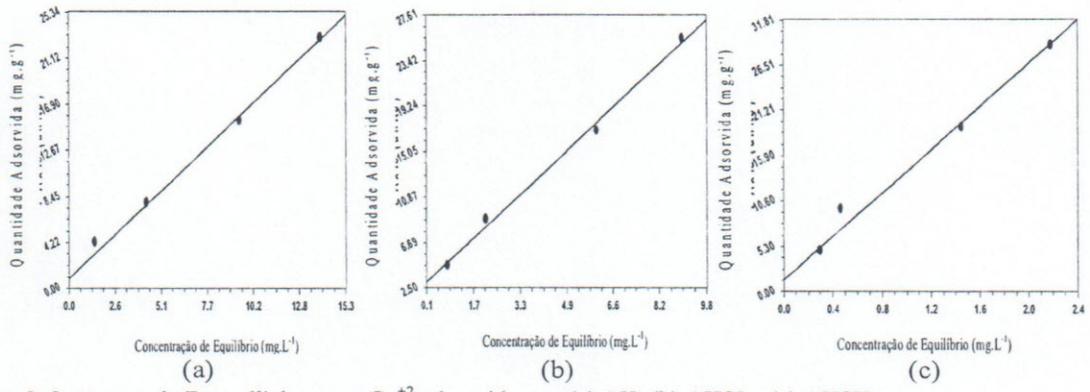


Figura 3: Isotermas de Freundlich para o Cu^{+2} adsorvido em: (a) AH; (b) AHSI e (c) AHSII.