



Capacidade máxima de adsorção de cobre em materiais da indústria cerâmica⁽¹⁾.

João Paulo Dianin de Oliveira⁽²⁾; Patrick Vieira Silva⁽³⁾; Patricia Cristina Ribeiro⁽³⁾; Guilherme Lopes⁽⁴⁾; Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽⁴⁾; Enio Tarso de Souza Costa⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da FAPEMIG, CAPES, CNPq e com apoio do ICIAG-UFU, da PROPP-UFU e do DCS-UFLA;

⁽²⁾ Estudante de Agronomia; Campus Monte Carmelo; Universidade Federal de Uberlândia; Monte Carmelo, MG; joaopaulo_oe@hotmail.com;

⁽³⁾ Estudante de Agronomia; Campus Monte Carmelo; Universidade Federal de Uberlândia; ⁽⁴⁾ Professor no Departamento de Ciência do Solo; Universidade Federal de Lavras; ⁽⁵⁾ Professor no Instituto de Ciências Agrárias; Universidade Federal de Uberlândia.

RESUMO: O cobre (Cu) é essencial para os organismos vivos. Porém, quando presente em elevadas concentrações no ambiente, ele pode causar efeitos deletérios aos ecossistemas, o que pode ser minimizado pelo uso de adsorventes que reduzem a sua disponibilidade no meio. Objetivou-se, com este trabalho, determinar a capacidade máxima de adsorção (b_{CMA}) de Cu em materiais da indústria cerâmica, utilizando-se, para isso, ajustes dos dados pelo modelo de Langmuir. Para avaliação da adsorção utilizaram-se uma matéria-prima usada na fabricação de telhas (MP), um subproduto da indústria cerâmica (SIC) e uma amostra de Latossolo Vermelho (LV). O ensaio de adsorção foi realizado com 0,3 g do adsorvente, sobre o qual se adicionaram 20 mL de solução $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 10 mmol L⁻¹. O pH da suspensão foi ajustado para 5,75 e adicionados 10 mL de solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ nas seguintes concentrações de Cu: 0; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 e 0,75 mmol L⁻¹. Após 72 horas de reação, alternada com 12 horas de repouso e de agitação, procedeu-se a centrifugação para a coleta da solução de equilíbrio, na qual se determinou a concentração de Cu por espectrofotometria de absorção atômica. Ao remanescente da adsorção, adicionaram-se 30 mL da solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 10 mmol L⁻¹ para avaliar a dessorção, seguindo os mesmos procedimentos adotados na adsorção. O modelo de Langmuir foi adequado na descrição da sorção de Cu pelos adsorventes. Uma maior b_{CMA} de Cu ocorreu no LV, seguida da MP e do SIC. A dessorção foi maior para MP, seguida do SIC e do LV.

Termos de indexação: sorção; Langmuir, dessorção.

INTRODUÇÃO

O cobre (Cu) é reconhecido como um elemento essencial para os seres vivos (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Embora essencial esse elemento também pode causar efeitos adversos no ambiente,

provocando a intoxicação de animais, de plantas e dos seres humanos.

A toxidez de Cu em plantas pode manifestar-se inicialmente como deficiência induzida de ferro e progredir para: manchas aquosas que podem tornar-se cloróticas, principalmente nas pontas e margens das folhas; desfolhamento precoce; diminuição na ramificação e paralização do crescimento radicular ficando a raiz enegrecida (Dechen e Nachtigall, 2007). Em humanos, a exposição a elevadas concentrações de Cu pode provocar dor de cabeça, náuseas, diarreias, danos no fígado, rins e até levar a morte (ATSDR, 2015).

As fontes de Cu no ambiente podem ser tanto naturais como oriundas de atividades antropogênicas, sendo essa última a principal responsável pelas causas da degradação ambiental. Como ocorre com outros metais catiônicos (e.g., Zn, Cd, Pb), o Cu também é considerado como elemento persistente e acumulativo no ambiente (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Os riscos de contaminação ambiental por esse elemento podem ocorrer em função do seu uso com o objetivo de correção da deficiência em plantas e para o controle de doenças nas lavouras, devido a sua ação bacteriostática. Esse elemento também é amplamente utilizado na suinocultura contribuindo para o enriquecimento dos dejetos que são aplicados no solo (Giroto et al., 2010). Esses autores constataram concentrações relativamente elevadas de Cu nos dejetos líquidos da suinocultura, os quais podem aportar, com poucas aplicações no solo, teores totais acima de valores considerados críticos para uso agrícola, estabelecidos pelas legislações.

A tendência geral do Cu no solo é de se acumular nos horizontes mais superficiais e sua disponibilidade e mobilidade está associada com diversos atributos, tais como: teor de matéria orgânica, pH, potencial de oxidação e redução, textura do solo, composição mineralógica, umidade, além de diversos outros fatores (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Estudo avaliando a sorção de Cu



em Latossolos comprova que a concentração de argila e de matéria orgânica correlacionou com a maior capacidade de sorção desse cátion em solos (Nascimento & Fontes, 2004).

A capacidade máxima de adsorção de um dado elemento para um determinado tipo de solo ou adsorvente é um atributo que contribui para a escolha de materiais que possam ser empregados para remoção de poluentes de soluções aquosas. As equações de sorção, dentre elas, a equação de Langmuir, permitem a estimativa desse atributo. Embora tenha sido desenvolvida para descrever a adsorção de moléculas de gás em superfícies homogêneas, o modelo de Langmuir tem sido amplamente empregado para descrever a adsorção de elementos em solo, com resultados satisfatórios (Tan, 2011; Sparks, 2003).

A equação de Langmuir (equação 1) foi formulada como:

$$q = \frac{k_L C_e b_{(CMA)}}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$

em que, q corresponde à concentração do adsorbato sorvido por unidade de massa do adsorvente (mmol kg^{-1}) e C_e a concentração de equilíbrio da adsorção (mmol L^{-1}). O $b_{(CMA)}$ corresponde a uma constante relacionada à capacidade máxima de adsorção (mmol kg^{-1}) e o k_L , uma constante relacionada à força de ligação (Tan, 2011; Sparks, 2003).

Uma das formas de obtenção dos parâmetros da equação de Langmuir é por meio da forma linearizada (equação 2), obtida por meio da montagem do gráfico de C_e/q versus C_e . A forma linearizada dessa equação, equivalente a $y = ax + b$, está descrita a seguir:

$$\frac{C_e}{q} = \left(\frac{1}{b_{(CMA)}} \right) C_e + \frac{1}{k_L b_{(CMA)}} \quad (2)$$

em que $1/b_{(CMA)}$ representa a inclinação da reta e $1/k_L b_{(CMA)}$ representa o intercepto com eixo y.

Objetivou-se com este trabalho determinar a capacidade máxima de adsorção de Cu em materiais da indústria cerâmica, por meio do modelo de Langmuir.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras representativas da matéria-prima utilizada na fabricação de telhas e de tijolos (MP), de um subproduto da indústria cerâmica (SIC) e de um Latossolo Vermelho oxidado (LV) foram coletadas, secas ao ar, maceradas em almofariz e passadas

em peneira com abertura de 2 mm de diâmetro. Após esse processamento, essas amostras foram armazenadas para caracterização química (Embrapa, 2009; USEPA, 1998) e para avaliação da adsorção e dessorção de Cu (Costa et al., 2012). Os atributos químicos encontram-se descritos na tabela 1.

Tabela 1 – Atributos químicos dos adsorventes

Atributos	Adsorventes ^{1/}			
	MP	SIC	LV	
MOS ^{2/}	dag kg ⁻¹	0,65	--	2,80
pH ^{3/}	--	5,6	6,6	4,2
t ^{4/}	cmol _c dm ⁻³	11,49	5,08	1,60
T ^{5/}	cmol _c dm ⁻³	15,83	6,41	8,63
P _{rem} ^{6/}	mg L ⁻¹	12,53	34,07	9,20
Cu _{disp.} ^{7/}	mg dm ⁻³	3,61	2,31	--
Cu _{total} ^{8/}	mg kg ⁻¹	21,58	6,38	28,72

^{1/} Adsorventes: MP - matéria-prima da indústria cerâmica, SIC - subproduto da indústria cerâmica e LV - Latossolo Vermelho; ^{2/} MOS - matéria orgânica do solo - matéria orgânica do solo determinada por oxidação utilizando o Na₂Cr₂O₇ 0,67 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 5 mol L⁻¹; ^{3/} pH - potencial hidrogeniônico em água (relação 1: 2,5); ^{4/} t - capacidade de troca de catiônica efetiva; ^{5/} T - capacidade de troca de catiônica potencial ou a pH 7,0; ^{6/} Cu disp. - cobre disponível extraído por Mehlich 1 (Embrapa, 2009); ^{7/} Cu total - extraídos pela digestão ácida em forno micro-ondas utilizando HNO₃ (USEPA, 1998).

Para os experimentos de adsorção e dessorção foram determinadas as equações de regressão para cálculo das quantidades de HNO₃ 0,01 mol L⁻¹ ou de Ca(OH)₂ necessárias para proceder o ajuste de pH. Na etapa da adsorção, pesaram-se, em triplicata, 0,3 g dos adsorventes (MP, SIC e LV), na fração terra fina seca ao ar, sobre os quais se adicionaram 20 ml de Ca(NO₃)₂ 10 mmol L⁻¹. Em seguida, foram adicionadas as quantidades pré-determinadas de ácido ou de base nas suspensões. As amostras permaneceram durante 72 horas, alternando-se 12 horas de agitação com 12 horas de repouso. Após o período de reação, o pH foi aferido e, em seguida adicionaram-se 10 mL da solução de Cu(NO₃)₂ nas seguintes concentrações iniciais de Cu: 0; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 e 0,75 mmol L⁻¹.

As amostras ficaram por mais 72 horas, alternando-se 12 horas de repouso e 12 horas de agitação. Na sequência, elas foram centrifugadas, o sobrenadante coletado para determinação do teor de Cu por espectrofotometria de absorção atômica.

Ao resíduo remanescente do experimento de adsorção foram adicionados 30 ml de solução de Ca(NO₃)₂ 10 mmol L⁻¹, para a realização da dessorção do Cu retido nos adsorventes, repetindo-se o mesmo procedimento com relação ao período de agitação e repouso realizado durante a adsorção.

As quantidades dessorvidas foram calculadas descontando-se aquela retida na solução remanescente da adsorção e a porcentagem dessorvida obtida pela divisão da quantidade dessorvida pela quantidade adsorvida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de adsorção de Cu se ajustaram bem ao modelo linearizado de Langmuir com o coeficiente de determinação das equações linearizadas igual a 96% para a MP, 99% para o SIC e 100% para o LV (Figura 1). Esse elevado coeficiente de determinação indica que o modelo de Langmuir descreve bem o comportamento sortivo de Cu nos adsorventes avaliados, conforme também comprovado em outros trabalhos (Nascimento & Fontes, 2004; Moreira & Alleoni, 2010).

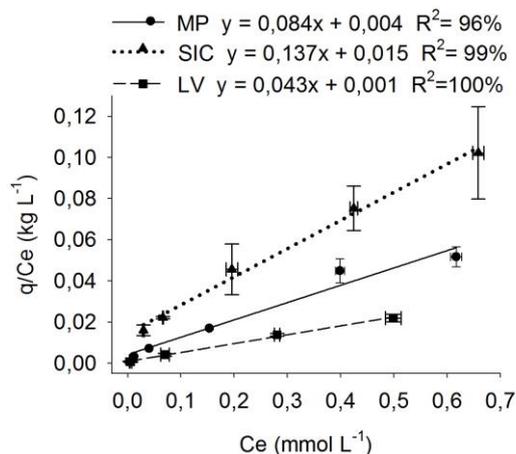


Figura 1 - Equações linearizadas de Langmuir na matéria-prima usada na fabricação de telhas e de tijolos (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV) obtidas por meio da concentração de equilíbrio sobre a quantidade adsorvida (Ce/q , $kg L^{-1}$) versus a concentração de equilíbrio (Ce , $mmol L^{-1}$) de Cu a pH 5,75 ($\pm 0,12$). Quantidade inicial na solução de adsorção variou de 0 – 0,75 $mmol L^{-1}$ de Cu. Considerando a forma padrão $y = ax + b$ como equivalente a forma linearizada tem-se $y = Ce/q$, $a = 1/b_{(CMA)}$, $x = Ce$ e $b = 1/k_L b_{(CMA)}$.

Com o aumento do Cu na Ce tem-se um aumento da quantidade adsorvida constatado pela menor inclinação da reta e pelo menor valor de Ce/q (Figura 1). Comprova-se que o material que mais adsorveu o Cu foi o LV, seguido da MP e do SIC. A maior capacidade de adsorção de Cu dos adsorventes correlaciona-se a maior quantidade de matéria orgânica, sendo seu valor maior para o LV quando comparado a MP e ausente no SIC, devido ao tratamento térmico (Tabela 1). A afinidade do Cu para formar complexos estáveis com a matéria orgânica foi comprovada em experimento de extração sequencial em solos tratadas com lodo de

esgoto e composto de lixo (Souza et al., 2012). Os autores descrevem que a complexação do Cu com a matéria orgânica do solo é a mais forte entre os metais de transição divalentes devido à reação com os grupos COOH e OH fenólicos.

A adsorção de Cu não se correlacionou com os valores de t , T e de P_{rem} (Tabela 1). Nascimento & Fontes (2004) também constataram baixa correlação da adsorção de Cu com o valor de P_{rem} de Latossolos; no entanto verificaram boa correlação para t e para o teor de matéria orgânica.

De acordo com a equação linearizada de Langmuir, foram estimados os parâmetros da equação de sorção de Langmuir (Tabela 2). Os valores de $b_{(CMA)}$ foram maiores para o LV, seguido da MP e do SIC. Pelos valores de $b_{(CMA)}$, apresentados na tabela 2, constata-se que o LV (23 $mmol kg^{-1}$) teve uma $b_{(CMA)}$ de Cu de 1,9 vezes maior que a MP (12 $mmol kg^{-1}$) e 3,3 vezes maior que o SIC (7 $mmol kg^{-1}$). Comparando a MP com o SIC, observa-se que a MP adsorveu 1,7 vezes mais Cu que o SIC. A menor adsorção apresentada pelo SIC em relação aos demais materiais pode ser explicada devido ao tratamento térmico utilizado no processamento de telhas e tijolos. A temperatura nesse processamento atinge uma média de 900 °C, sendo esse tratamento responsável pela eliminação da matéria orgânica.

Tabela 2 - Parâmetros da equação de sorção de Langmuir sobre a adsorção de Cu nos adsorventes inorgânicos

Adsorvente ^{1/}	Parâmetros de Langmuir ^{2/}	
	$b_{(CMA)}$ $mmol kg^{-1}$	k_L $L mmol^{-1}$
MP	12	21
SIC	7	9
LV	23	54

^{1/} Adsorventes: MP - matéria-prima usada na fabricação de telhas e de tijolos, SIC - subproduto da indústria cerâmica e LV - Latossolo Vermelho; ^{2/} Parâmetros de Langmuir: $b_{(CMA)}$ - capacidade máxima de adsorção, k_L - constante relacionada à força de ligação ou energia de adsorção. Relação adsorvente:solução de 1:100 e força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 $mol L^{-1}$ [$Ca(NO_3)_2$, 0,01 $mol L^{-1}$] para a adsorção de Cu.

Também, foi calculado o valor de K_L da equação de Langmuir, constante relacionada à força de ligação ou energia de adsorção. Os valores foram 54 $L mmol^{-1}$ para o LV, 21 $L mmol^{-1}$ para a MP e 9 $L mmol^{-1}$ para o SIC. Verifica-se que quanto maior a $b_{(CMA)}$, maior a energia de ligação, indicando maior afinidade entre o Cu e o LV.

Os resultados de dessorção revelam coeficientes de determinação com valores acima de 97% (Figura 2). Para todos os adsorventes analisados, as quantidades de Cu dessorvidas apresentaram um



comportamento linear para LV e para o SIC e quadrático para a MP. As menores porcentagens dessorvidas ocorreram para o LV, seguida do SIC e da MP.

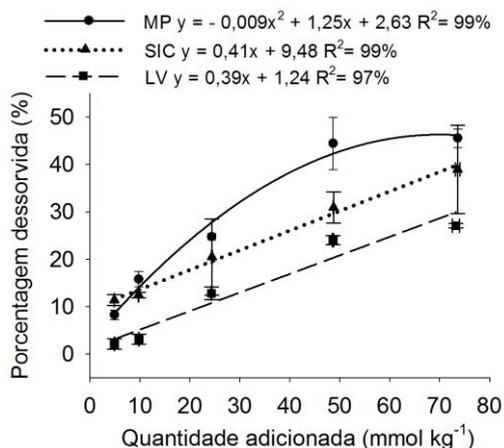


Figura 2 - Porcentagem dessorvida de Pb (%) pelas quantidades crescentes do elemento adicionadas (mmol kg⁻¹) na matéria-prima da indústria cerâmica (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV).

CONCLUSÕES

O modelo de Langmuir descreveu adequadamente o comportamento sortivo de Cu na MP, no SIC e no LV.

A capacidade máxima de adsorção decresceu da seguinte forma: LV > MP > SIC. Por outro lado, a porcentagem dessorvida decresceu da seguinte forma: MP > SIC > LV.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG (Processo CAG-APQ-01882-12), CAPES E CNPq pelo financiamento do projeto e pelo apoio do ICIAG-UFU, da PROPP-UFU e do DCS-UFLA.

REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR AND ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 2015. Toxicological Profile for Copper. In: Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act – CERCLA. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology and Human Health Sciences. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.pdf>>. Acesso em: 23 de abril de 2015.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, G. & CURI, N. Mono- and Multielement Sorption of Trace Metals on Oxidic Industrial By-products. *Water, Air and Soil Pollution*, 223:1661-1670, 2012.

DECHEN, A. R. & NACHTIGALL, G. R. Micronutrientes. In: FERNANDES, M. S., ed. *Nutrição Mineral de Plantas*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.327-354.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2ª ed. rev. e ampl. Brasília / Distrito Federal: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627 p.

GIROTTO, E.; CERETTA, C. A.; BRUNETTO, G.; SANTOS D. R.; SILVA, L. S.; LOURENZI, C. R.; LORENSINI, F.; VIEIRA, R. C. B. & SCHMATZ, R. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:955–965, 2010.

KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, A. B. Trace elements from soil to human. 1. ed. Germany: Springer-Verlag, Heidelberg. 2007. 576p.

NASCIMENTO, C. W. A. & FONTES, R. L. F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e de zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28:965-971, 2004.

MOREIRA, C. S. & ALLEONI, L. R. F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soil under competitive e non-competitive systems. *Scientia Agricola*, 67:301-307, 2010.

SPARKS, D. L. Environmental soil chemistry. San Diego: Academic Press, 2003. 352p.

SOUZA, R. A. S.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. & FONTOURA, R. C. Extração sequencial de zinco e cobre em solos tratados com lodo de esgoto e composto de lixo. *Química Nova*, 35:308-314, 2012.

TAN, K. H. Principles of soil chemistry. 4. ed. Georgia, USA: University of Georgia, 2011. 362p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: SW-846. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods; Office of solid Waste. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 1998. p.1-20.

**XXXV Congresso
Brasileiro de
Ciência do Solo**

CENTRO DE CONVENÇÕES - NATAL / RN



**O SOLO E SUAS
MÚLTIPLAS FUNÇÕES**
02 a 07 DE AGOSTO DE 2015