

ADSORÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS EM LATOSSOLO ROXO NATURAL E TRATADO COM OXALATO DE AMÔNIO⁽¹⁾

D. P. DICK⁽²⁾, J. GOMES⁽³⁾, C. BAYER⁽⁴⁾ & B. BODMANN⁽⁵⁾

RESUMO

A interação de substâncias húmicas com minerais no solo pode influir na dinâmica da decomposição da matéria orgânica e na sua estabilidade. A adsorção de dois ácidos húmicos em Latossolo Roxo natural (LR natural) e tratado com oxalato de amônio (LR tratado) foi efetuada, com vistas em investigar os mecanismos de adsorção e os principais grupos funcionais envolvidos, bem como relacionar a capacidade adsorptiva de acordo com as características químicas e moleculares dos adsorbatos. Os ácidos húmicos extraídos com solução de NaOH 0,5 N de uma amostra de carvão (AHc) e de um solo Brunizém (AHs) foram caracterizados por análise elementar e espectroscopia de ¹³C-RMN. A parametrização dos dados experimentais das isotermas de adsorção foi do tipo $y = A \tanh Bx$, e o modelo de Langmuir também foi aplicado. As amostras adsorvidas foram analisadas por espectroscopia no Infra-Vermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT). A adsorção dos ácidos húmicos no LR natural foi de natureza química, sendo evidenciado por DRIFT que a reação de troca de ligantes das carboxilas com a superfície dos minerais foi um mecanismo importante. O AHc, que apresentou caráter aromático mais elevado e maior teor de carboxilas na molécula, foi adsorvido em maior quantidade do que o AHs nos dois adsorventes, o que indica a possível participação de estruturas aromáticas na interação organomineral. No LR tratado, cuja área superficial específica foi superior ($ASE = 140,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a adsorção foi mais elevada do que no LR natural ($ASE = 66,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A maior ASE no LR tratado foi relacionada com o rompimento de microagregados no tratamento com oxalato de amônio que extraiu a porção cimentante dos óxidos de ferro que unia os minerais. A interação neste tipo de adsorvente, estimada segundo a equação $y = A \tanh Bx$, foi mais forte do que na amostra natural, o que

⁽¹⁾ Trabalho apresentado em parte no VI Encontro de Química da Região Sul em Maringá (PR), de 4-6 de novembro de 1998. Recebido para publicação em maio de 1999 e aprovado em fevereiro de 2000.

⁽²⁾ Professora Adjunta do Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970 Porto Alegre (RS). Professora PPG-Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, UFRGS. Bolsista do CNPq. E-mail: dpdick@if1.if.ufrgs.br.

⁽³⁾ Graduanda do curso de Bacharelado em Química, UFRGS. Bolsista de IC do CNPq.

⁽⁴⁾ Professor Adjunto do Departamento de Solos, UDESC, Caixa Postal 281, CEP 88520-000 Lages (SC).

⁽⁵⁾ Professor Titular do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNISINOS, CEP 93022-000 São Leopoldo (RS).

pode estar relacionado com a presença de sítios de adsorção hidrofóbica pela presença do oxalato na superfície, com a exposição de sítios mais reativos após tratamento e pH mais ácido. O modelo de Langmuir mostrou-se adequado para explicar a adsorção na amostra natural, enquanto, no LR tratado com oxalato de amônio, o ajuste não foi satisfatório. Em geral, a aplicação da equação $y = A \tanh Bx$ forneceu melhor ajuste (R^2 maior) do que a equação de Langmuir.

Termos de indexação: parametrização, troca de ligantes, ^{13}C -RMN, DRIFT, interação química.

SUMMARY: ADSORPTION OF HUMIC ACIDS ON NATURAL AND AMMONIA-OXALATE TREATED OXISOL

The adsorption of two humic acids (HA) was carried out on a natural Oxisol (natural LR) and on an ammonium-oxalate treated sample (treated LR), in order to investigate the adsorption mechanisms and the main functional groups involved and relate the adsorptive capacity with the chemical and molecular characteristics of the adsorbates. The HA extracted with 0.5 N NaOH solution from a coal sample (HAc) and from a Mollisol sample (HAs) were characterized by elemental analysis and ^{13}C -NMR spectroscopy. The experimental data were fitted according to the equation $y = A \tanh Bx$ and the model of Langmuir was also applied. The adsorbed samples were analyzed by Diffuse Reflectance Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (DRIFT). The HA adsorption on the natural LR was of a chemical nature, with the ligand exchange reaction between the carboxyl groups and the mineral surfaces being an important mechanism, as shown by DRIFT. The AHc had a higher aromatic character and a higher carboxyl content in its molecule and was adsorbed in greater quantity than the AHs in both adsorbents. This result also suggests a possible participation of aromatic moieties in the organo-mineral interaction. The treated LR, which had a higher specific surface area ($SSA = 140.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), showed a greater adsorptive capacity than the natural LR ($SSA = 66.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). The higher SSA in the treated sample was related to the breakup of microaggregates by the oxalate treatment, caused by the extraction of the cementing portion of iron oxides that bonded the particles together. The interaction in this adsorbent, as estimated by the parametrization $y = A \tanh Bx$, showed higher chemical affinity than in the natural sample. This can be related to the adsorbed oxalate that created hydrophobic adsorption sites, the exposure of more reactive sites after the treatment and the lower pH value. The Langmuir model was adequate to explain the adsorption in the natural sample, while in the treated sample, the results obtained were not satisfactory. Generally, the proposed parametrization $y = A \tanh Bx$ yielded the better fit (i.e. higher R^2) in comparison to the Langmuir equation.

Index terms: parametrization, ligand exchange, ^{13}C -NMR, DRIFT, chemical interaction.

INTRODUÇÃO

A interação das substâncias húmicas com os minerais no solo é responsável, em grande parte, pela sua estabilidade à decomposição microbiana (Duxbury et al., 1989, Bayer, 1996) e pela estabilidade de agregados (Muneer & Oades, 1989). Estes compostos orgânicos de média a elevada massa molecular são constituídos por estruturas alifáticas e aromáticas, às quais estão ligados os mais variados grupos funcionais (Stevenson, 1994), o que possibilita inúmeras formas de interação com as superfícies minerais, cuja atuação concomitante resulta em alta energia de ligação total.

A interação das substâncias húmicas com superfícies hidroxiladas tem sido frequentemente evidenciada por meio de testes de adsorção, em que o mecanismo de adsorção preponderante é a troca de ligantes, seguido por interações tipo pontes de hidrogênio e pontes catiônicas (Parfitt et al., 1977; Tipping, 1981; Morelli & Bortoluzzi, 1992; Gu et al., 1994; Varadachari et al., 1997). Também a análise por infravermelho da matéria orgânica adsorvida na superfície oxidada tem fornecido informações sobre os grupos funcionais envolvidos no processo (Parfitt et al., 1977; Ristori et al., 1992; Gu et al., 1994; Kaiser & Zech, 1997a).

Em superfícies de goethita, os sítios de coordenação são as hidroxilas mono-coordenadas da face (100) e,

na gibbsita, são as bordas laterais (Parfitt et al., 1977). Foi observado também que as hidroxilas bicoordenadas das faces (001) da gibbsita adsorveram, por pontes de hidrogênio, compostos húmicos na forma não ionizada. Varadachari et al. (1997) verificaram em óxidos sintéticos que a forma de interação de ácidos húmicos com a superfície da goethita e da hematita pode ser tanto por meio de pontes de cátions como por meio de reações de coordenação diretamente nos sítios hidroxilados, tendendo as ligações a ser mais fortes na hematita.

Schulthess & Huang (1991) observaram que a adsorção em sítios Al-OH de óxidos de alumínio e de caulinita (faces laterais) ocorreu num amplo intervalo de pH (2 a 10), o que é indicativo de uma forte interação. Em sítios Si-OH de óxido de silício e de montmorilonita, a adsorção foi relevante apenas em níveis ácidos de pH (< 3), devido provavelmente ao estado protonado das substâncias húmicas. Nestes tipos de superfícies, a adsorção acentuou-se quando as substâncias húmicas foram adicionadas na forma de sais de níquel, ficando evidenciado o mecanismo de pontes catiônicas.

Fontes (1990) verificou que o complexo matéria orgânica-goethita era muito estável e diminuiu a adsorção de fosfato pela goethita, enquanto cristais de goethita livre de matéria orgânica apresentaram alta capacidade de fixação de fosfato. Pela análise no infravermelho, constatou também que a interação com a superfície era do tipo troca de ligantes.

Vários modelos matemáticos têm sido aplicados a dados experimentais para descrever a adsorção em solos (Sparks, 1995). Os modelos mais comumente empregados são os de Freundlich e de Langmuir, que, apesar de suas limitações quanto à fundamentação teórica (Sposito, 1989), descrevem freqüentemente, de maneira satisfatória, a adsorção de ânions em solos (Olsen & Watanabe, 1957; Dick, 1986; Gu et al., 1994; Valladares et al., 1998). O modelo de Langmuir, inicialmente desenvolvido para descrever a adsorção de moléculas gasosas em superfícies planas, assume a adsorção em monocamada em uma superfície uniforme e permite estimar a capacidade de adsorção máxima (Stevenson, 1994; Sparks, 1995). Em solos, este modelo geralmente fornece bons resultados para testes de adsorção envolvendo ânions que apresentem alta afinidade pela superfície adsorvente (Dick, 1986; Gu et al., 1994; Wang et al., 1997).

Os objetivos principais deste estudo foram avaliar a adsorção de dois ácidos húmicos em Latossolo Roxo natural por meio da aplicação do modelo de Langmuir e da parametrização $y = A \tanh Bx$ a dados experimentais; inferir sobre mecanismos de adsorção e principais grupos funcionais envolvidos por meio de espectroscopia de infravermelho e relacionar a capacidade adsorvente de acordo com as características químicas e moleculares dos adsorbatos. Visando avaliar o efeito da remoção de

óxidos de ferro pobremente cristalinos na capacidade adsorvente do solo, foram também realizados testes de adsorção em amostra tratada com oxalato de amônio.

MATERIAL E MÉTODOS

O adsorvente empregado foi a fração < 53 μm da camada de 0-2,5 cm do horizonte A de um Latossolo Roxo distrófico (LRd, unidade de mapeamento Santo Ângelo, RS), obtida por peneiramento úmido após agitação horizontal do solo (fração terra fina), durante 15 horas, com duas esferas de vidro. Os principais constituintes minerais do adsorvente, determinados por Bayer (1996), foram os óxidos de ferro pouco cristalinos (5,99 g kg^{-1}), óxidos de ferro cristalinos (233,1 g kg^{-1}), caulinita (610 g kg^{-1}) e quartzo (aproximadamente 150 g kg^{-1}). Os adsorbatos estudados foram ácido húmico extraído de um solo Brunizém (AHs) (Rio Pardo, RS) e ácido húmico extraído de uma amostra de carvão (AHc) da mina de Seival, Candiota (RS).

Preparação dos adsorventes

Os testes de adsorção foram realizados em amostra natural e em amostra tratada com oxalato de amônio a pH 3 (Schwertmann, 1964). Ambos os adsorventes foram tratados com H_2O_2 p.a. 95%, à temperatura de 30-35°C, para remoção da matéria orgânica original e de oxalato, até que não houvesse mais reação com a adição de H_2O_2 . As amostras foram secas a 60°C e trituradas em gral de ágata. O pH em água foi determinado na amostra natural e na amostra tratada com oxalato de amônio, empregando-se 10 g de solo e 25 ml de solução (EMBRAPA, 1997).

Preparação das soluções de adsorbatos

Os AH foram obtidos por extração alcalina (3 g de carvão e 10 g de solo; 30 ml de solução de NaOH 0,5 N, 3 vezes 2 h de agitação), precedida por tratamento com HCl 0,1 N (30 ml, 3 vezes 2 h), e purificados com solução de HF-HCl 5/5% (3 vezes 2 h), segundo método adaptado e descrito por Dick et al. (1998).

A solução matriz de AH foi preparada, solubilizando-se uma amostra purificada úmida com solução de NaCl 0,1 M e de NaOH 0,01 M, até obter-se uma solução a pH 7 e $I = 0,05$ M com volume conhecido. A concentração de C em solução foi determinada pelo método Walkley & Black, descrito por Tedesco et al. (1995). A partir desta análise e do resultado da análise elementar (descrito mais adiante), calculou-se a concentração de AH em solução (mg AH L^{-1}). As soluções de adsorbato foram preparadas a partir da solução matriz por diluição, abrangendo um intervalo de concentração de aproximadamente 0 a 685 mg AH L^{-1} , para o AHs, e de 0 a 714 mg AH L^{-1} , para o AHc, ajustando-se o pH a 7 e $I = 0,05$ M.

Caracterização química e espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{13}C (^{13}C -RMN) dos adsorbatos e determinação da área superficial específica (ASE) dos adsorventes

Para caracterização dos adsorvatos, os AH foram extraídos, purificados e secos a 60°C em estufa a vácuo. Os teores de C, H e N foram determinados por análise elementar (analisador elementar Perkin Elmer 4000). O teor de cinzas foi determinado por calcinação a 750°C durante 4 h. Os valores de C, H e N foram corrigidos para uma base livre de cinzas e o teor de oxigênio foi calculado por diferença de 1.000 g kg^{-1} .

As características moleculares foram determinadas por ^{13}C -RMN no estado líquido (Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund, Alemanha). Amostras úmidas de AH purificados foram diluídas em NaOD- D_2O a $\text{pD} = 8,5$ até volume de $0,55\text{ ml}$ e colocadas em tubo de 5 mm . O espectro foi obtido num espectrômetro JEOL GX 400, utilizando-se uma frequência de 100 MHz para ^{13}C , intervalo de frequência de 480 ppm , intervalo de repetição de pulso de $1,2\text{ s}$, número de scans de $1 \cdot 10^5$ a $2,15 \cdot 10^5$. As atribuições das bandas foram feitas segundo Skjemstad et al. (1996) e as proporções das estruturas que continham carbono na molécula de AH foram calculadas por integração das respectivas áreas. Calculou-se o fator de aromaticidade, f_a , segundo Hatcher et al. (1981), que consistiu em dividir a área da banda dos grupos aromáticos (165 a 100 ppm) pela soma das áreas dos grupamentos alifáticos (100 - 0 ppm) e aromáticos.

A ASE dos adsorventes foi determinada com três repetições em amostras secas ao ar, usadas nos testes de adsorção, pelo método da adsorção de água a 20% de umidade relativa (UR), segundo Quirk (1955). Cerca de $2,000\text{ g}$ de solo (exatamente pesadas) foram colocados em frascos pesa-filtro de 8 cm de diâmetro e desidratados em dessecador sob P_2O_5 , durante 10 dias, a 25°C . Após pesagem da amostra desidratada, foi colocada no dessecador uma solução saturada de acetato de potássio (20% UR) e o sistema foi mantido fechado por mais 10 dias. A amostra foi novamente pesada. Considerou-se que a 20% UR a água e adsorvida na fase sólida numa camada monomolecular, ocupando cada molécula de água uma área de $0,108\text{ nm}^2$. Portanto, 1 mg de água adsorvida a 20% UR corresponde a uma área de recobrimento de $3,6\text{ m}^2$ (Quirk, 1955).

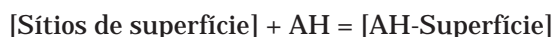
Determinação das isotermas de adsorção

Para determinar as isotermas de adsorção, empregaram-se, em temperatura ambiente, as seguintes condições experimentais: $0,3\text{ g}$ de solo, 30 ml de solução de AH, 30 min de agitação seguidos de 20 min de repouso. Após a adsorção, o sobrenadante foi separado por centrifugação durante 10 min a 2.000 rpm , e a concentração de carbono em solução foi determinada pelo método espectrofotométrico,

descrito em Dick et al., 1998. A curva padrão foi feita com as soluções adsorventes adicionadas ao solo, cujas concentrações foram calculadas, considerando a diluição a partir da solução matriz. A partir da concentração de C dos AH, determinada por análise elementar, os resultados foram recalculados para mg AH L^{-1} e a quantidade adsorvida por diferença entre as concentrações (inicial e final).

As isotermas de adsorção foram traçadas, relacionando-se a quantidade adsorvida (Q_{ads} , $\text{mg AH g}^{-1}\text{ solo}$) com a concentração em equilíbrio (C_{eq} , mg AH L^{-1}).

Aos dados experimentais foi aplicada a equação $y = A \tanh Bx$, obtida por regressão simples. Considerando que a tangente hiperbólica pode apresentar o valor máximo de 1 (um), resulta que o coeficiente A corresponderá à adsorção máxima (valor máximo para y). Tal parametrização permite também estimar a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, conforme descrito a seguir. A reação de adsorção pode ser assim esquematizada:



Analisando a fase inicial das isotermas, em que a quantidade adsorvida é muito inferior à quantidade máxima e a quantidade de sítios ativos abundante (atividade = 1), verifica-se que a constante K desta reação é diretamente proporcional ao quociente [quantidade de AH adsorvido]/[quantidade de AH em equilíbrio na solução]. Este quociente, por sua vez, pode ser calculado pela inclinação da parte inicial da isoterma de adsorção. Por outro lado, a constante K permite calcular a energia livre da reação por meio da equação:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

A parte inicial da equação da tangente hiperbólica pode ser calculada, utilizando-se a expansão de Taylor $y = ABx + O^3(x)$, representando $O^3(x)$ graus superiores ≥ 3 em x . AB representa a inclinação próxima da origem e, nesta região, $O^3(x)$ pode ser desprezado pois assume valores muito pequenos. Deste modo, o produto de A (normalizado para unidade de área) por B relaciona-se com a constante K .

Aos dados experimentais de adsorção foi ajustado também o modelo de Langmuir na forma linearizada cuja equação é:

$$C_{\text{eq}} / X = 1/K M + C_{\text{eq}} / M$$

em que

X = quantidade de AH adsorvida, $\text{mg AH g}^{-1}\text{ solo}$;

C_{eq} = concentração de AH em equilíbrio, mg AH L^{-1} ;

M = adsorção máxima de AH estimada pelo modelo, $\text{mg AH g}^{-1}\text{ solo}$;

K = coeficiente.

Espectroscopia no infravermelho dos adsorventes

Amostras de adsorvente antes e depois da adsorção foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho, por reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFT). O espectro foi determinado de 4.000 a 400 cm⁻¹, com resolução de espectro de 4 cm⁻¹ e acúmulo de 600 scans (espectrofotômetro BOMEM). Amostras que continham AH adsorvido foram preparadas, adicionando-se 30 ml de solução concentrada de AHs (1,38 g AH L⁻¹) e de AHc (3,50 g AH L⁻¹) a 5 g de LR natural e de LR tratado com oxalato de amônio. Procedeu-se à agitação por 30 min, e a suspensão foi seca a 60°C. A amostra seca foi lavada com água destilada até o sobrenadante ficar límpido e incolor, e o solo com AH adsorvido foi seco em estufa a 105°C. As amostras secas foram trituradas em gral de ágata e armazenadas para análise. As atribuições das bandas de absorção da matéria orgânica foram feitas com base em Baes & Bloom (1989) e Kaiser et al. (1997), enquanto as da fração mineral, segundo Farmer (1974) e Delineau et al. (1994).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características químicas e moleculares dos ácidos húmicos

O AHs apresentou teor de carbono inferior ao do AHc, enquanto os teores de H e N foram superiores (Quadro 1). A alta razão C/N obtida para o AHc reflete a sua origem do carvão, pobre em N. No AHs, a razão H/C foi maior do que no AHc, revelando maior grau de condensação na amostra de carvão. As razões O/C foram semelhantes e este índice não permitiu diferenciar quimicamente as duas amostras.

No entanto, os resultados obtidos pela análise ¹³C-RMN permitiram distinguir as estruturas oxigenadas nas duas amostras: no AHs, o oxigênio está principalmente em estruturas tipo celulose e

Quadro 1. Composição elementar (mg g⁻¹AH) em base livre de cinzas e razões C/N, O/C e H/C de ácido húmico de solo (AHs) e de carvão (AHc)

Adsorbato	C	H	N	O ⁽¹⁾	C/N	O/C ⁽²⁾	H/C ⁽²⁾
AHs	510	50	45	390	11	0,6	1,2
AHc	570	40	10	380	57	0,5	0,8

⁽¹⁾ obtido por diferença de 1.000 g kg⁻¹. ⁽²⁾ razão atômica.

polissacarídeos (100-65 ppm), enquanto, no AHc, o oxigênio está na forma de carboxilas (190-165 ppm) (Quadro 2). Os valores calculados do fator aromaticidade, fa, demonstram que o AHc apresenta um caráter aromático superior ao do AHs, corroborando os resultados obtidos a partir da razão H/C. A maior abundância de estruturas tipo CH_n-O-R e a menor condensação no AHs refletem a sua origem mais recente, quando comparado com o AHc.

Adsorção em Latossolo Roxo natural

A representação gráfica das isotermas de adsorção no solo natural mostra que a adsorção máxima de AHs foi alcançada para as concentrações mais altas de adsorbato adicionado ao sistema, enquanto, para o AHc, os valores de quantidade adsorvida apenas tenderam para um nível de saturação (Figura 1). Para o AHs, a adsorção máxima estimada pela parametrização y = A tanh Bx foi de 12,61 mg AH g⁻¹ solo (R² = 0,94) e, para o AHc, foi de 25,94 mg AH g⁻¹ solo (R² = 0,80) (Quadro 3). Estes valores encontram-se dentro do intervalo de valores já observados para óxidos de ferro e caulinita, puros ou sintéticos (Gu et al., 1994; Kaiser & Zech, 1997a). Calculando os valores de adsorção máxima, A, por unidade de área (mg AH m⁻²), a partir dos dados de área superficial específica, obteve-se para o AHc aproximadamente o dobro do calculado para o AHs (Quadro 3).

Quadro 2. Deslocamento químico, atribuições e intensidades relativas no espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³C e fator de aromaticidade (fa)

Adsorbato	Deslocamento químico (ppm)				fa
	190-165 C-carboxílico	165-100 C-aromático	100-65 CH _n -O-R	65-0 CH _n	
	%				
AHs	5	57	20	18	0,60
AHc	14	65	5	16	0,76

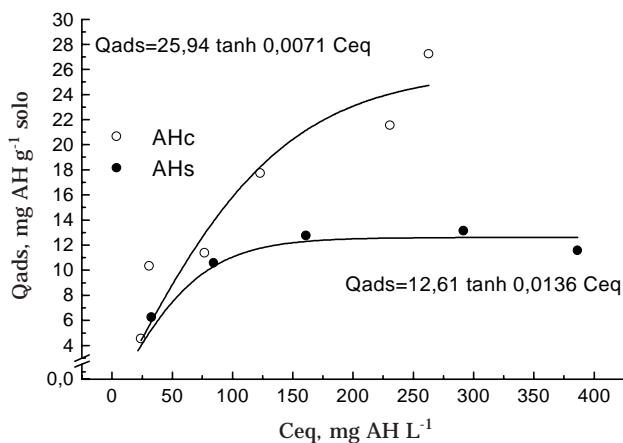


Figura 1. Isotermas de adsorção de ácidos húmicos extraídos de solo (AHs) e de carvão (AHc) em Latossolo Roxo natural. Ceq = concentração de AH em equilíbrio e Qads = AH adsorvido. Os coeficientes de determinação das equações são apresentados no quadro 3.

Observa-se, no quadro 3, que os coeficientes de determinação obtidos com o modelo de Langmuir foram relativamente altos, porém apenas no caso do AHc esta equação descreveu mais adequadamente a adsorção no LR natural do que a equação da tangente hiperbólica.

Considerando que o modelo de Langmuir aplica-se a adsorventes que apresentam alta afinidade pelo adsorbato, principalmente em baixas concentrações deste (Sparks, 1995), este resultado indica que a interação da molécula orgânica e a superfície dos minerais foi de natureza química. Na adsorção de

matéria orgânica aquática em óxidos de ferro sintético, a isoterma de Langmuir descreveu adequadamente os dados experimentais obtidos por Gu et al. (1994). Estes autores observaram por meio de análise por DRIFT e de ^{13}C -RMN que a interação deveu-se, principalmente, à troca de ligantes entre a superfície e a molécula orgânica e que a natureza da reação foi extremamente forte e parcialmente reversível.

A quantidade máxima adsorvida do AHc (39,32 mg AH g⁻¹), calculada segundo o modelo de Langmuir, foi aproximadamente 2,5 vezes superior à do AHs (15,51 mg AH g⁻¹). A normalização deste parâmetro para unidade de área forneceu valores superiores (1,2 vez, para o AHs, e 1,5 vez para o AHc) aos obtidos com a equação da tangente hiperbólica (Quadro 3), porém confirmam a tendência observada com aquela equação de que o AHc é adsorvido em maiores quantidades do que o AHs. A amostra AHc difere da amostra AHs em razão do maior teor de grupamentos carboxílicos na sua estrutura (Quadro 2). Infere-se, portanto, que este grupo funcional participa da adsorção provavelmente por meio de reação de coordenação de superfície com os minerais. Adicionalmente, ambos os AH apresentaram em sua estrutura o predomínio de caráter aromático em relação ao alifático, sendo o fator aromaticidade no AHc (0,76) superior ao do AHs (0,60) (Quadro 2), evidenciando que estruturas aromáticas também contribuem para a adsorção. Recentemente, Kaiser et al. (1997) comprovaram, através de espectroscopia de DRIFT e ^{13}C -RMN, a importância dos grupos carboxílicos e estruturas aromáticas na adsorção de ácidos húmicos em óxidos naturais e sintéticos. Wang et al. (1997) obtiveram, para Xmax na adsorção de ácido fúlvico em goethita sintética, calculada segundo o modelo de Langmuir,

Quadro 3. Área superficial específica (ASE); pH em H₂O (pH_{H₂O}); coeficiente de determinação (R²) e adsorção máxima, Xmax (por peso e por área de adsorbente) para o modelo linearizado de Langmuir; coeficiente de determinação (R²), adsorção máxima, A (por peso e por área de adsorbente), e produto A.B segundo a equação $y = A \tanh Bx$; para Latossolo Roxo natural e Latossolo Roxo tratado com oxalato de amônio. * resultados sem significância estatística

Adsorbente	ASE	pH _{H₂O}	Langmuir			Y = A tanh Bx			
			R ²	Xmax	Xmax	R ²	A	A	A.B.
	m ² g ⁻¹			mg AH g ⁻¹	mg AH m ⁻²		mg AH g ⁻¹	mg AH m ⁻²	L m ⁻²
Latossolo natural	66,1	7,5	AHs: 0,87	AHs: 15,56	AHs: 0,23	AHs: 0,94	AHs: 12,61	AHs: 0,19	AHs: 0,0026
			AHc: 0,84	AHc: 39,31	AHc: 0,43	AHc: 0,80	AHc: 25,94	AHc: 0,39	AHc: 0,0028
Latossolo tratado	140,9	5,5	AHs: 0,50	*	*	AHs: 0,89	AHs: 62,32	AHs: 0,44	AHs: 0,0186
			AHc: 9.10 ⁻⁴	*	*	AHc: 0,86	AHc: 122,38	AHc: 0,87	AHc: 0,0160

um valor de 1,6 mg AF m⁻², superior aos obtidos no presente estudo. (Quadro 3). Os testes de adsorção realizados por estes autores foram em pH 5,8, tendo a goethita sintética apresentado elevada carga de superfície líquida positiva, o que, provavelmente, não acontece nos adsorbatos naturais empregados neste trabalho. Wang et al. (1997) constataram também, pelo fracionamento por peso molecular, que ácidos fúlvicos de maior cadeia, mais aromáticos e com maior proporção de grupamentos carboxílicos, foram adsorvidos preferencialmente em detrimento de moléculas de menor peso molecular e com menor teor de carboxilas nas suas estruturas.

Os valores calculados para a afinidade química (produto A.B, em L m⁻²), segundo a equação da tangente hiperbólica, mostram que a força de interação da superfície dos minerais e o adsorbato foi semelhante para os dois AH estudados (Quadro 3).

Adsorção em Latossolo Roxo tratado com oxalato de amônio

As isotermas de adsorção obtidas para o solo tratado com oxalato de amônio mostram que, para o AHs, os valores de quantidade adsorvida tenderam para um nível de saturação, enquanto, para o AHc, a adsorção apresentou variação praticamente linear com o aumento da concentração de AH em equilíbrio na solução (Figuras 2a e 2b). A adsorção máxima estimada segundo a equação $y = A \tanh Bx$ foi aproximadamente 2 vezes maior no AHc (122,38 mg AH g⁻¹ solo) do que no AHs (62,32 mg AH g⁻¹ solo), repetindo-se o comportamento observado no LR natural (Quadro 3). Comparando os dois adsorventes, a capacidade adsortiva por unidade de área, A, do LR tratado foi 2,2 a 2,3 vezes superior à do LR natural.

O tratamento com oxalato de amônio, segundo Schwertmann (1964), extrai a fração pobremente cristalina dos óxidos de ferro, que apresenta maior reatividade de superfície do que a fração bem cristalizada. Em Latossolos, a proporção desta forma de ferro é geralmente muito baixa ($Fe_o/Fe_d < 0,03$) (Dick, 1993; Bayer, 1996). Apesar do baixo conteúdo de óxidos de ferro pobremente cristalinos neste solo (5,99 g kg⁻¹), esperava-se que, em virtude de sua alta reatividade, o tratamento com oxalato de amônio resultasse numa diminuição da adsorção dos AH, o que não se confirmou. A amostra tratada com oxalato de amônio apresentou a ASE maior do que a amostra natural (Quadro 3). Provavelmente, o tratamento com oxalato extraiu a parte superficial dos cristais de óxidos de ferro, rompendo microagregados e liberando mais sítios reativos para a adsorção. O menor valor de pH do LR tratado, quando comparado com o LR natural (Quadro 3), pode também ter contribuído para a maior capacidade de adsorção, uma vez que em pH 5,5 a proporção de carga superficial positiva é maior do que em pH 7,5.

Contrariamente ao observado no LR natural, o modelo de Langmuir não descreveu adequadamente os resultados experimentais obtidos (Quadro 3), o que pode ser indicativo de que mecanismos diferentes de adsorção atuaram nos dois adsorventes. Por outro lado, considerando a maior capacidade adsortiva do LR tratado, as quantidades de AH em equilíbrio foram baixas, para que se obtivesse um patamar de saturação, inviabilizando a aplicação do modelo de Langmuir.

A afinidade química (A.B) de cada adsorbato pela superfície do solo tratado foi semelhante. Verificase, porém, que, no LR tratado, a afinidade é de seis a sete vezes maior do que no LR natural (Quadro 3).

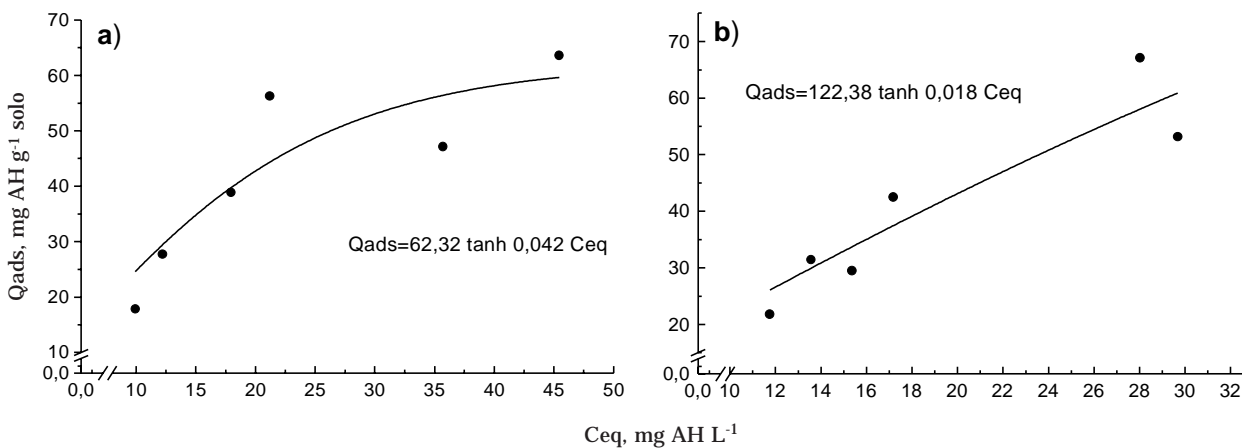


Figura 2. Isotermas de adsorção de ácidos húmicos extraídos de a) solo e de b) carvão em Latossolo Roxo tratado com oxalato de amônio. C_{eq} = concentração de AH em equilíbrio e Q_{ads} = AH adsorvido. Os coeficientes de determinação das equações são apresentados no quadro 3.

Infere-se que as diferenças de afinidade foram governadas principalmente pelas características do adsorvente e não dos adsorbatos.

Os sítios expostos após o tratamento com oxalato de amônio poderiam ser mais reativos. Além disso, o oxalato adsorvido na amostra tratada, remanescente ao tratamento com H_2O_2 , conforme mostram as análises de DRIFT (ver item mais adiante), pode ter criado sítios de adsorção de maior afinidade química pelo AH. A parte hidrofóbica do oxalato que se posiciona mais externamente, uma vez que as carboxilas estão coordenadas com a superfície (Parfitt et al., 1977), adsorveria a parte hidrofóbica da molécula de AH.

Num estudo comparativo de adsorção entre matéria orgânica hidrofílica e matéria orgânica hidrofóbica em óxidos sintéticos e em solos, Kaiser & Zech (1997b) observaram que a fração hidrofóbica apresentou maior afinidade química pela superfície de goethita do que a hidrofílica. Segundo os autores, tal comportamento pode ser devido ao maior peso molecular, ao maior teor de estruturas aromáticas e, ou, a um arranjo estérico favorável dos grupos funcionais da fração hidrofóbica. A importância do mecanismo de interação hidrofóbica na adsorção de ácidos fúlvicos em goethita sintética foi também constatada por Wang et al. (1997).

Análise por espectroscopia no infravermelho por refletância difusa com transformada de fourier (DRIFT)

O espectro do LR natural antes da adsorção (Figura 3a) foi composto por bandas de absorção dos grupos de superfície dos minerais: as bandas em 3.696, 3.659 e 3.622 cm^{-1} são devidas aos estiramentos dos grupos Al-OH e Si-OH da caulinita; a banda em 3.426 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo OH em ponte; a banda em 1.647 cm^{-1} é devida ao estiramento OH da água estrutural dos minerais; a banda larga em torno de 1.370 cm^{-1} é devida à absorção de grupos Al-O e Fe-O e as bandas em 1.158 e 1.106 cm^{-1} são devidas à absorção de grupos Si-O.

No espectro de LR natural adsorvido com AHc (Figura 3b), foram identificadas as bandas em 2.961, 2.923 e 2.858 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos de C-H de grupos de $-CH_3$ e $-CH_2$. A banda em torno de 1.647 cm^{-1} no espectro a sofreu um alargamento no espectro b; o ombro em 1.705 cm^{-1} é atribuído ao estiramento de C = O de grupos COOH e os ombros em 1.570 e 1.370 cm^{-1} podem ser devidos aos estiramentos simétricos e anti-simétricos, respectivamente, de C = O de grupos COO fortemente ligados à superfície. O deslocamento da banda de absorção de carboxilato de 1.647 cm^{-1} para 1.570 cm^{-1} é devido a interações químicas fortes com metal, interações do tipo troca de ligantes e a superfície dos óxidos (Gu et al., 1994; Kaiser & Zech, 1997a). A banda em 1.622 cm^{-1} pode ser tanto atribuída ao estiramento de C = O de quinonas como ao estiramento de C=C de anel aromático,

evidenciando a presença de estrutura aromática ligada à superfície mineral.

O espectro do LR tratado com oxalato de amônio antes da adsorção (Figura 4a) é semelhante ao do LR natural (Figura 3a), diferindo apenas quanto à presença da banda em 1.321 cm^{-1} , que foi atribuída ao oxalato adsorvido na superfície do mineral e que não foi totalmente removido pelo tratamento com peróxido (Figura 4a). Segundo Nakamoto (1978), o estiramento de C-O e C-C do oxalato que ocorre em torno de 1.390 cm^{-1} desloca-se para número de ondas mais baixo ao coordenar com o Fe.

O espectro da amostra adsorvida apresenta as mesmas bandas de absorção da matéria orgânica (Figura 4b) já observadas no espectro do LR natural adsorvido, acusando a presença de estruturas aromáticas e alifáticas e de grupos COO adsorvidos. A presença do oxalato na superfície pode ter determinado maior especificidade da interação organomineral.

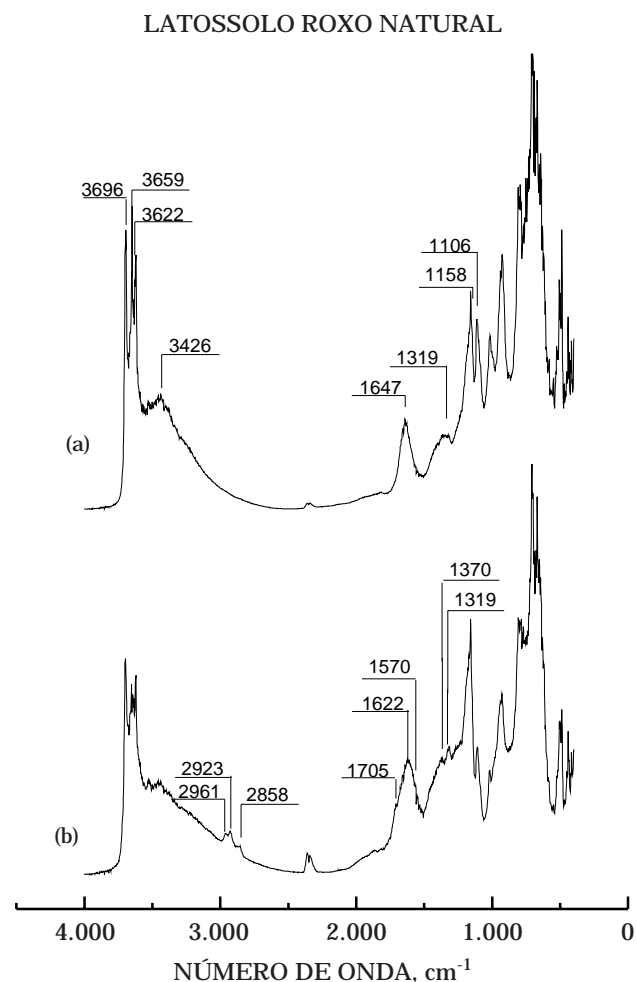


Figura 3. Espectro de DRIFT do Latossolo Roxo natural a) antes e b) depois da adsorção de ácido húmico extraído de carvão.

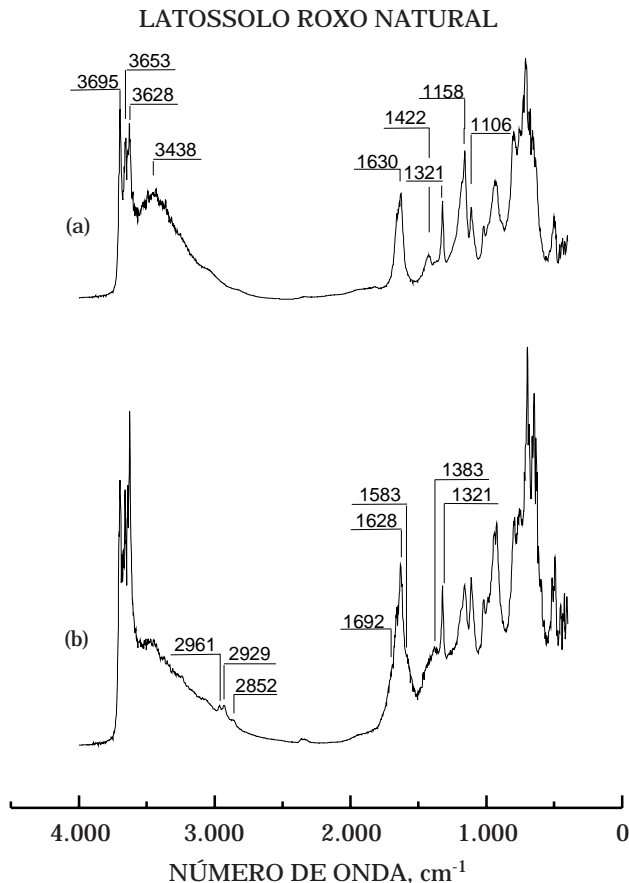


Figura 4. Espectro de DRIFT do LR tratado com oxalato de amônio a) antes e b) depois da adsorção de ácido húmico extraído de carvão.

Os espectros das amostras adsorvidas com AHs foram semelhantes aos obtidos com AHc e, portanto, não foram apresentados.

CONCLUSÕES

1. O ácido húmico de carvão foi adsorvido em maior quantidade do que o ácido húmico de solo. Este comportamento foi relacionado com o caráter aromático mais elevado e com o maior teor de grupos carboxílicos da amostra de carvão.

2. A adsorção de ácidos húmicos em LR natural e em LR tratado foi de natureza química, parecendo ser a reação de trocas de ligantes das carboxilas com a superfície dos minerais um mecanismo importante. Também foi determinada a presença de estruturas aromáticas no composto adsorvido nas superfícies minerais.

3. Em geral, a parametrização $y = A \tanh Bx$ descreveu os dados experimentais mais adequadamente do que o modelo de Langmuir, apresentando sempre

$R^2 \geq 0,80$. Esta equação permitiu o cálculo da adsorção máxima que, em três casos, coincidiu com os valores obtidos experimentalmente. Adicionalmente, a equação proposta permitiu avaliar relativamente a afinidade entre adsorbatos e adsorventes, o que é questionável no modelo de Langmuir. Ainda que não tenha uma fundamentação teórica, esta parametrização apresenta-se como alternativa para a descrição analítica de adsorção de substâncias húmicas em superfícies de carga variável.

4. No LR tratado com oxalato de amônio, a adsorção por unidade de área foi mais elevada do que no LR natural, o que foi relacionado com a criação de maior número de sítios reativos após tratamento com o oxalato e menor nível de pH no primeiro adsorvente.

5. A técnica de espectroscopia de DRIFT permitiu identificar a presença de grupos carboxilatos na interação AH-solo, sugerindo o mecanismo de troca de ligantes na adsorção.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. H. Herzog do ISAS, Dortmund, Alemanha, pelo auxílio na realização das análises de RMN-¹³C, e ao CNPq, FAPERGS e PROPESQ/UFRGS.

LITERATURA CITADA

BAES, A.U. & BLOOM, P.R. Diffuse reflectance and transmission fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:695-700, 1989.

BAYER, C. Dinâmica da matéria orgânica em sistemas conservacionistas de manejo de solos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996. 241p. (Tese de Doutorado)

DELINEAU, T.; ALIARD, T.; MULLER, J.P.; BARRES, O.; YVON, J. & CASES, J.M. FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. *Clays Clay Miner.*, 42:308-320, 1994.

DICK, D.P. Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B-latossólicos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1986. 196p. (Tese de Mestrado)

DICK, D.P. Eigenschaften von Mikroaggregaten in brasilianischen Oxisolen. Freising, Technische Universität München, 1993. 149p.

DICK, D.P.; GOMES, J. & ROSINHA, P.B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:603-611, 1998.

DUXBURY, J.M.; SMITH, M.S. & DORAN, J.M. Soil organic matter as a source and a sink of plant nutrients. In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M. & UEHARA, G. Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems. Honolulu, University of Hawaii, 1989. p.33-67.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. p.83-84.
- FARMER, V.C. The infra-red spectra of minerals. London, Mineralogical Society, 1974. 537p. (Monograph, 4)
- FONTES, M.R. Interactions of goethite and humic acid in some oxisols from Brazil. Raleigh, North Caroline State University, 1990. 75p. (Tese de Doutorado)
- GU, B.; SCHMITT, J.; CHEN, Z.; LLANG, L. & MaCCARTHY, J.F. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanism and models. *Environ.Sci. Technol.*, 28:38-46, 1994.
- HATCHER, P.G.; SCHNITZER, M.; DENNIS, L.W. & MACIEL, G.E. Aromaticity of humic substances. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:1089-1094, 1981.
- KAISER, K. & ZECH, W. Natural organic matter sorption on different mineral surfaces studied by DRIFT spectroscopy. *Sciences of Soils*, rel.2, 1997a. (<http://hintze-online.com/sos/1997a/Articles/Art4>)
- KAISER, K. & ZECH, W. Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:64-69, 1997b.
- KAISER, K.; GUGGENBERGER, G.; HAUMAIER, L. & ZECH, W. Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT spectroscopy. *Eur. J. Soil Sci.*, 48:301-310, 1997.
- MORELLI, M. & BORTOLLUZZI, G. Efeito do humato e poligalacturonato na sorção de fosfato pelo solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 16:373-377, 1992.
- MUNEER, M. & OADES, J.M. The role of Ca-organic interactions in soil aggregate stability. III. Mechanisms and models. *Aust. J. Soil Res.*, 27:411-423, 1989.
- NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. 3.ed. London, Chapman & Hall, 1978. p.234-235.
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21:144-149, 1957.
- PARFITT, R.L.; FRASER, A.R. & FARMER, V.C. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. *J. Soil Sci.*, 28:289-296, 1977.
- QUIRK, J.P. Significance of surface areas calculated from water vapour sorption isotherms by the use of the BET equation. *Soil Sci.*, 80:423-430, 1955.
- RISTORI, G.G.; SPARVOLLI, E.; NOBILI, M. & D'ACQUI, L.P. Characterization of organic matter in particle-size fractions of vertisols. *Geoderma*, 54:295-305, 1992.
- SCHULTHESS, C.P. & HUANG, C.P. Humic and fulvic acid adsorption by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:34-42, 1991.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium-Oxalat Lösung. *Z. Pflanzenernahr. Bodenkd.* 105:194-202, 1964.
- SKJEMSTAD, J.O.; CLARK, P.; GOLCHIN, A. & OADES, J.M. Characterization of soil organic matter by solid-state ¹³C-NMR spectroscopy. In: CADISH, G. & GILLER, K., eds. *Driven by nature: Plant litter quality and decomposition*. Wallingford, CAB International, 1996. p.372.
- SPARKS, D. *Environmental soil chemistry*. San Diego, Academic Press, 1995. 267p.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.
- STEVENSON, F.J. *Humus chemistry. Genesis, composition, reactions*. 2.ed. New York, John Wiley, 1994. 496p.
- TEDESCO, M.; GIANELLO, C.; BISANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLSWEISS, S. *Análise de solo, plantas e outros materiais*. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995, 174p. (Boletim Técnico, 5)
- TIPPING, E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45:191-199, 1981.
- VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G. & ALVES, G.C. Aplicação de duas isotermas de adsorção de boro em solos de baixada do estado do Rio de Janeiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:361-365, 1998.
- VARADACHARI, C.; CHATTOPADHYAY, T. & GHOSH, K. Complexation of humic substances with oxides of iron and aluminum. *Soil Sci.*, 162:28-34, 1997.
- WANG, L.; CHIN, Y.P. & TRAINA, S.J. Adsorption of (poly)maleic acid and aquatic fulvic acid by goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:5313-5324, 1997.