

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**TROCA IÔNICA, CALORIMETRIA, ANÁLISE TÉRMICA E
MICROBIOLÓGICA APLICADAS AO LATOSSOLO ROXO.**

SILVANA AUXILIADORA MISSOLA CRITTER

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas - 1996



UNICAMP IQ
N.º 27549
C869t
27549
884196
R\$ 11,00
20/04/96
CM.00027030-5

Critter, Silvana Auxiliadora Missola

Troca iônica, calorimetria, análise térmica e microbiológica aplicadas ao latossolo roxo
T/UNICAMP/C869t
DEVOLVER NOBE IET. (27549/96)

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Critter, Silvana Auxiliadora Missola
C869t Troca iônica, calorimetria, análise térmica e microbiológica aplicadas ao latossolo roxo. Silvana Auxiliadora Missola Critter. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Claudio Airoidi.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Calorimetria. 2. Microorganismo. 3. Troca iônica.
4. Solo. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Ofereço.

A Deus, Pai de todas as coisas...

“A principal meta da Educação é criar homens capazes de fazer coisas novas e não simplesmente repetir o que outras gerações fizeram - homens criativos, inventivos e descobridores.”

Piaget

Dedico este trabalho.

*Ao meu esposo, **Mário**, e meu querido filho, **Matheus** por existirem em
minha vida.*

Aos meus pais e irmãos.

Agradeço:

- A Universidade Estadual de Campinas na realização do trabalho.
- Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi pelo encaminhamento, sugestões, discussões e orientação da tese.
- A Prof. Dra. Sueli dos Santos Freitas pelo apoio, participação e aprimoramento do trabalho na parte de microbiologia do solo e principalmente pela amizade.
- Ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas pelas contribuições.
- Ao Prof. Dr. José de Alencar Simoni pelas sugestões e discussões.
- Ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan pelas medidas de absorção atômica.
- Ao Prof. Dr. Heitor Catarella da Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas pela caracterização das amostras de solo.
- A toda equipe da Seção de Microbiologia do Solo do Instituto Agrônomo de Campinas, particularmente a Prof. Dra. Maria Luiza C.O. Lombardi, pela minha aceitação no desenvolvimento da tese, a Prof. Dra. Adriana Parada O. Silveira pelas suas sugestões e também a Angelina, Leonilda, Maria Inês e Rosana.

- Aos colegas da Unicamp, Sirlei, Thaís, Ana, César, Aquira, Fábio, Kaschiche, Fernando, Carlos, Eunice, Reinaldo, Elvio, Damasceno, Cristiana, Lilian, Ubirajara, Toshio, Neusa, Vera, Cristiano, Anísio, Oirton e Liliane

- Ao CNPq, pelo fornecimento da bolsa de estudos.

- A PUCCamp, particularmente ao Prof. Dr. Paulo Coelho , ao cursinho Objetivo particularmente ao Prof. Dr. Marcos Cortes, e também a Dra. Odete Leite de Campos Critter pelas bolsas de estudos, que permitiram a continuidade em meus estudos.

- A todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu reconhecimento.

Resumo

Título: Troca Iônica, Calorimetria, Análise Térmica e Microbiológica Aplicadas ao Latossolo Roxo.

Autora: Silvana Auxiliadora Missola Critter

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Endereço: Instituto de Química, Unicamp, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brasil.

O processo de troca iônica/adsorção na superfície heterogênea do latossolo roxo apresentou a ordem de adsorção $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$, já o oposto acontece com o mesmo solo sob vegetação de cerrado. A cinética de adsorção/dessorção em latossolo roxo com o íon índice Ca^{2+} dessorveu no máximo 37,5 %. A saturação do latossolo roxo (LR) com Ca^{2+} e posterior troca com Pb^{2+} , indica a saída do cálcio da superfície.

A ordem de adsorção com variação de temperatura (K) para o LR mostra a seqüência: 298: $Pb > Cu > Cd > Hg \sim Ca > Zn > Na$; 305: $Pb > Cd > Hg \sim Ca > Cu > Zn > Na$; 315: $Pb > Cu$ e 323: $Pb > Cd > Hg > Zn > Cu > Ca > Na$. O aumento da temperatura acresceu a troca iônica, donde foram calculados os parâmetros termodinâmicos, para Langmuir (ΔH_L) e Rawat (ΔH_R): ΔH_L (exo): $Cu > Pb > Cd$; (endo): $Zn > Na > Ca > Hg$; ΔH_R (exo): $Cu > Pb > Cd$; (endo): $Na \sim Ca > Zn > Hg$. Os valores de ΔG indicam que os processos são espontâneos. A medida do pH da solução após a troca iônica permitiu obter a ordem troca com H^+ : 295: $Ca > Pb > Cd > Zn > Cu > Na > Hg$; 305: $Cu \sim Ca > Pb > Zn \sim Cd > Hg > Na$; 315: $Cu > Pb$ e 323: $Ca > Zn > Pb \sim Na > Cu > Hg > Cd$.

A atividade microbiana do solo foi acompanhada pela microcalorimetria, observando-se a degradação da mistura glicose e sulfato de amônio (1:1), variando de 2,0 a 10,0 mg em 1,50 g de LR, com umidade 53%, deram efeitos térmicos de 2000 a 2500 kJ mol⁻¹. A degradação atinge a faixa de 71 a 89%, após 250 h. As umidades das amostras dão resultados entálpicos de 2500 (53 e 38%) e 2100 kJ mol⁻¹ (20%). Com 53% de umidade ocorre o desenvolvimento de microrganismos aeróbicos e anaeróbicos. Foram adicionados quantidades variáveis de herbicidas (1,0 a 8,0) mg deram valores entálpicos de 2500 (paraquat), 1500 (diquat) e 2500 a 900 kJ mol⁻¹ (fosfamidon). As bactérias e fungos isoladas de LR inoculadas em solo com adição de nutrientes deram os valores entálpicos para as bactérias (1^a bactéria) em meio de extrato de solo 2100 kJ mol⁻¹, fungos em meio de BDA, 700 a 1000 kJmol⁻¹, mistura das bactérias 800 kJ mol⁻¹ e bactéria (2^a) em meio de B de King 400 kJ mol⁻¹. Na liberação de dióxido de carbono obteve-se a ordem: solo com glicose > solo + 1^a bactéria > solo + 2^a bactéria > fungos ~ mistura da 1^a e 2^a bactéria ~ solo sem glicose .

A estabilidade térmica dos componentes dos solos foi seguida por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Os ácidos húmicos extraídos dos solos foram comparados com ácido húmico comercial. A atmosfera de argônio deu decomposição mais lenta que o ar sintético. As amostras de LR sob plantação de cana de açúcar, que sofreram a ação de queimadas, pouco diferenciou do solo original.

Abstract

Título: Troca Iônica, Calorimetria, Análise Térmica e Microbiológica Aplicadas ao Latossolo Roxo.

Autora: Silvana Auxiliadora Missola Critter

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Endereço: Instituto de Química, Unicamp, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brasil.

The adsorption/ionic exchange process on the heterogeneous surface of red latosol soil (LR) showed the adsorption order $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. However, the opposite was observed for cerrado soil. The kinetics of adsorption/desorption in red latosol soil with the cation index Ca^{2+} showed a maximum desorption of 37.5%. When it was saturated with Ca^{2+} and exchanged with Pb^{2+} , the index cation is found in solution.

The ionic exchange process employing LR, as a function of temperature (K), indicated the sequence of adsorption: 298K: $Pb > Cu > Cd > Hg \sim Ca > Zn > Na$; 305K: $Pb > Cd > Hg \sim Ca > Cu > Zn > Na$; 315K: $Pb > Cu$ and 323K: $Pb > Cd > Hg > Zn > Cu > Ca > Na$. The increase in temperature is followed by an enhancement of the ionic exchange from which thermodynamic values were calculated for the Langmuir equation (ΔH_L) and the proposed Rawat method (ΔH_R). These both gave exothermic values for $Cu > Pb > Cd$, and endothermic values for $Zn > Na > Ca > Hg$; and $Na \sim Ca > Zn > Hg$, respectively. The variation in ΔG values indicated expontaneous processes. The pH

measured on the solution after the ionic exchange processes gave the order: 295K: Ca > Pb > Cd > Zn > Cu > Na > Hg; 305K: Cu ~Ca > Pb > Zn ~ Cd > Hg > Na; 315K: Cu > Pb e 323K: Ca > Zn > Pb ~Na > Cu > Hg > Cd.

The microbiological activity was followed through microcalorimetry, using degradation of a mixture of glucose and ammonium sulfate (1:1) which varied from 2.0 to 10.0 mg in 1.50 g of LR and 53% humidity. This gave thermal effects of 2000 to 2500 kJ/mol. The results of degradation are in the 71 to 89 % range at 250 h. Variation of humidity gave enthalpic values of 2500 kJ/mol (53 and 38%) and 2100 kJ/mol (20%). At 53% humidity aerobic and anaerobic microorganisms cultures develop. Variable amounts of herbicides (1.0 to 8.0 mg) gave enthalpic values of 2500 (paraquat), 1500 (diquat) and 2500 to 900 kJ/mol (fosfamidon). The bacterias and fungi extracted from LR were inoculated in soil with nutrients. The enthalpic values showed for bacteria (1st) in extracted soil medium 2100 kJ mol⁻¹, fungi in BDA 700 to 1000 kJ mol⁻¹, mixture of bacterias 800 kJ mol⁻¹ and bacteria (2nd) in B king media 400 kJ mol⁻¹. The evolution of CO₂ gives the order: soil plus glucose > soil plus bacteria (1st) > soil plus bacteria (2nd) > fungi ~ 1st plus 2nd bacteria ~ soil without glucose.

The thermal stability of soil components was followed by thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The humic acids extracted from soils were compared with a commercial one. The argon atmosphere gave a slow decomposition compared with synthetic air. Samples of LR from sugar cane cultivation after firing presented small differences in comparison to the original soil.

Tabelas e Figuras	página
Fig.1 - Área onde foram obtidas as amostras de latossolo roxo...	02
Fig.2 - Interações entre os íons e a superfície de argila ...	09
Fig.3 - Representação das curvas de adsorção do ...	12
Fig.4 - Calorímetro isotérmico de condução de calor ...	46
Fig.5 - Representação da célula de titulação calorimétrica ...	47
Fig.6 - Esquema representativo na determinação da quantidade de ...	54
Tab. 1 - Características químicas do latossolo roxo ...	58
Fig.7 - Processo de troca iônica/adsorção em função do tempo ...	60
Fig.8 - Curvas de adsorção obtidas pelo processo de batelada em ...	61
Tab. 2 - Valores da constante de Langmuir (K_L), adsorção máxima ...	64
Tab. 3 - Tipos de isotermas obtidas para o LR e SC em relação ao ...	66
Fig. 9 - Troca iônica em superfície trocadora do latossolo roxo em...	70

Fig. 10 - Curvas de linearização da equação de Langmuir no...	73
Tab. 4 - Linearização das curvas de Langmuir obtidas com LR ...	74
Tab. 5 - Resultados do processo de troca iônica obtidos ...	75
Tab. 6 - Resultados obtidos para a constante de equilíbrio	78
Tab. 7 - Comparação dos valores entálpicos (kJ mol^{-1}) obtidos ...	79
Tab. 8 - Resultados termodinâmicos, ΔS e ΔG do processo de troca ...	80
Tab.9 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos, ΔS e ΔG ...	81
Tab. 10 - Troca iônica da linearização de $\log K_d$ versus $\log NT$ em ...	83
Fig. 11 - Cinética de adsorção com saturação de superfície...	87
Fig. 12 - Curvas resultantes do processo de troca iônica/adsorção...	88
Fig. 13 - Curvas de saturação do latossolo roxo com (A) cloreto...	91
Tab. 11 - Resultados da titulação calorimétrica no processo...	96
Fig. 14 - Resultados da degradação microbiana em amostras...	104

Fig. 15 - Resultados das curvas calorimétricas na degradação...	108
Fig. 16 - Curvas calorimétricas na degradação microbiana...	110
Fig. 17 - Resultados calorimétricos dos diferentes efeitos...	114
Tab.12 - Massa de glicose (mg) consumida durante...	117
Tab. 13 - Porcentagem de glicose (%) consumida pelos ...	118
Fig. 18 - Medidas respirométricas do consumo da glicose em ...	119
Fig. 19 - Resultados respirométricos do consumo da massa ...	120
Fig. 20 - Resultados da respirometria com massa de glicose ...	121
Tab. 14 - Resultados obtidos das curvas termogravimétricas ...	125
Fig. 21 - Análises térmicas obtidas pela curva de...	126
Fig. 22 - Curvas resultantes das análises térmicas do latossolo ...	129
Tab. 15 - Resultados das curvas termogravimétricas de LR	130
Tab. 16 - Resultados obtidos das curvas termogravimétricas...	131
Fig. 23 - Análise térmica de amostras do latossolo roxo sob...	132

Índice	página
RESUMO	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>iii</i>
TABELAS E FIGURAS	<i>v</i>
1 - INTRODUÇÃO	01
1.1. Apresentação do Solo	02
1.2. Características dos Solos	03
1.3. Aspectos Gerais da Troca Iônica	09
1.4. Termodinâmica do Processo de Troca Iônica	14
1.5. Teoria da Troca Iônica	14
1.6. Adsorção no Solo	25
1.7. Calorimetria da Degradação Microbiana no Solo	28
1.8. Análises Térmicas	31
1.9. Respirometria	32

2 - OBJETIVO	34
3 - PARTE EXPERIMENTAL	36
3.1. Obtenção e Tratamento das Amostras de Solo	36
3.2. Reagentes	37
3.3. Determinação do Material Orgânico	38
3.4. Determinação da Umidade	38
3.5. Medidas de pH	38
3.6. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions	39
3.7. Determinação da Acidez Potencial ($H^+ + Al^{3+}$)	39
3.8. Extração de Ácido Húmico	40
3.9. Troca Iônica	41
3.9.1. Coeficiente de Distribuição	43
3.10. Calorimetria	44
3.10.1. Princípio e Funcionamento do Aparelho	44
3.10.2. Instrumentação	45
3.10.3. Célula de Titulação	47
3.10.4. Calibração em Calorimetria	48
3.10.5. Experimentos de Calorimetria de Batelada	49
3.10.6. Experimentos de Titulação Calorimétrica	51
3.11. Análise Térmica	52
3.12. Medidas de Respirometria	53
3.13. Determinação da Área Superficial	54
3.14. Determinação do Número de Microrganismos	54

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. Troca iônica em Latossolo Roxo e Solo sob Cerrado	57
4.2. Troca Iônica com variação de Temperatura	67
4.3. Troca Iônica de Solos com o Íon Cálcio	85
4.4. Titulação Calorimétrica	93
4.5. Calorimetria de Microrganismos do Solo	100
4.6. Medidas Respirométricas	116
4.7. Análise Térmica	123
5 - CONCLUSÕES	133
6 - BIBLIOGRAFIA	138

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho teve como preocupação de estudo o solo, que devido a nossa situação geográfica, tem as características tropicais, sendo portanto, menos estudado em comparação a solos temperados. O enfoque principal foi dado a um tipo de solo, característico de nossa região, que é o latossolo roxo. Nesse exploramos alguns aspectos para incrementar os conhecimentos, dentre eles, ressaltamos a importância na quantificação da atividade microbiana frente a aditivos orgânicos, que são largamente utilizados na agricultura convencional. Nesse aspecto estudamos o comportamento dos herbicidas, que contém os princípios ativos baseados no paraquat e diquat e, o fungicida, fosfamidon. Dentro deste contexto, estes compostos são denominados defensivos, os quais sofrem transformações, por reações bioquímicas, levadas a cabo por microrganismos, ou por processos envolvendo difusão. Além disso, a ocorrência de chuvas favorece o processo de lixiviação. Assim, iniciamos este estudo pioneiro de microbiologia de solos via calorimetria.

Os resíduos industriais, apesar de ainda não serem considerados um problema para nossa região, como por exemplo o Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} foram estudados visando o processo de troca iônica, por meio do sistema denominado batelada. A ação desses metais pode constituir freqüentemente em problema ecológico, causando grande impacto ambiental. Outros íons como o Ca^{+2} e Na foram utilizados devido às grandes participações nos processos de troca iônica, pois como é sabido, são amplamente retirados pelas plantas das soluções aquosas do solo como nutrientes.

Apresentação do Solo

Como já mencionado, o solo investigado neste estudo foi o latossolo roxo. A região onde se amostrou este tipo de solo situa-se a sudeste do Estado de São Paulo, inserindo-se quase totalmente na Depressão Periférica, com coordenadas $22^{\circ}30'$ a $23^{\circ}00'$ S e $47^{\circ}00'$ a $47^{\circ}30'$ WG, como está mostrada na área escura da figura 1. A quadrícula cobre uma área de 2874 Km^2 abrangendo total ou parcialmente os seguintes municípios: Campinas, Valinhos, Monte-Mor, Capivari, Sumaré, Santa Barbara do Oeste, Americana, Jaguariúna, Santo Antônio de Posse, Iracemápolis e Cordeirópolis. Esta área está intensamente utilizada com atividades agropastoris devido a ocorrência de relevo e solos adequados, o que ocasionou o surgimento de núcleos urbanos importantes. Nesta região encontra-se também culturas variadas destacando-se a cana de açúcar, citrus e algodão. Além desses, destaca-se ainda o milho e outras culturas anuais, que aparecem em plano secundário. Podemos visualizar esta área na figura 1.¹

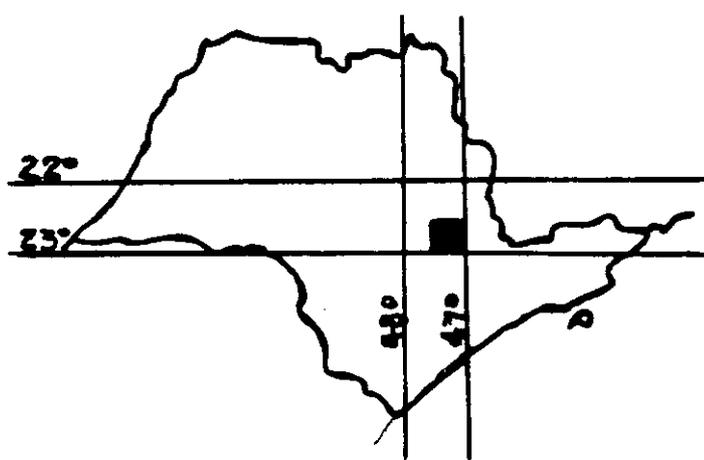


Figura 1- Área onde foram obtidas as amostras de latossolo roxo, situada na cidade de Campinas, Estado de São Paulo, Brasil.

A taxonomia deste solo é latossolo roxo distrófico, de textura argilosa cobrindo um relevo suave ondulado. A unidade é “Barão Geraldo” e caracteriza-se por ser solos argilosos, espessos, friáveis e porosos. O horizonte é de cor bruno-avermelhado-escuro ou vermelho-escuro, pois apresenta elevados teores de ferro, devido à elevada contribuição da magnetita. A análise mineralógica da amostra no perfil dessa área, correspondente a camada de 0 a 10 cm de profundidade, demonstrou um percentual de 50 % de caulinita e 40 % de gibbsita, com relação de 1:1 para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na fração argilosa. Esta última é considerada como indicador de “dessilicatização” do material e conseqüentemente do estágio de intemperismo.¹

Características dos Solos

Os solos são considerados sistemas abertos naturais e heterogêneos que trocam energia e matéria com as vizinhanças da atmosfera, biosfera e hidrosfera. As suas características variam no tempo e espaço devido às incessantes transformações químicas, físicas e biológicas que determinam sua fertilidade.² Na composição dos solos podem ser encontradas quantidades variáveis de matéria orgânica natural do solo (MONS) associada à atividade microbiana que está relacionada com as interações no sistema, sendo importante para o desenvolvimento da vida neste meio. Como se sabe, os ácidos mais comuns encontrados na matéria orgânica são: fórmico, acético, oxálico, tartárico, cítrico, aromáticos em geral, entre outros, nos quais o pK_a indica 50% de probabilidade de se dissociar em solução aquosa.² Os grupos carboxílicos

característicos destes ácidos dissociam-se na faixa normal de pH de solos ácidos, os quais podem interagir com os minerais da matriz e provocar sua decomposição. Deste modo, o ânion carboxilato (COO^-) fica disponível para formar complexos com cátions de íons metálicos. Neste contexto, existem outros tipos de compostos na matéria orgânica donde podemos destacar: aminoácidos, proteínas e carboidratos, sendo que os dois primeiros enriquecem o meio em nitrogênio, considerado como "orgânico". Neste sistema natural a matéria orgânica de coloração escura é denominada "húmus", a qual é importante na formação de agregados, controle de acidez, clivagem de nutrientes e desintoxicação de poluentes.² A investigação da estrutura molecular destas substâncias é área de recente pesquisa. Em termos gerais, a configuração molecular desses compostos contém grupos carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, quinonas, cetônicos, amínicos e tióis.^{3,4} As principais características destas substâncias húmicas estão relacionadas à reatividade química do solo, dentre elas (a) polifuncionalidade, ou seja, grande variedade de grupos funcionais; (b) carga macromolecular com caráter aniônico ou catiônico sobre a macromolécula; (c) hidrofiliabilidade, ou seja, tendência de formação de ligações tipo hidrogênio com os grupos funcionais capazes de serem solvatados pelas moléculas de água; (d) labilidade estrutural, ou seja, capacidade de associação intermolecular, com mudança na conformação estrutural, em resposta à variação do pH, reações de oxidação-redução, concentração eletrolítica e ligações dos grupos funcionais.² A matéria húmica é um constituinte natural do solo cujas características influenciam o crescimento das plantas ⁵, sendo encontrada em solos, rios, lagos, oceanos, pântanos e outros sedimentos.⁶

Na literatura nota-se interesse no estudo da constante de estabilidade nesses sistemas envolvendo a matéria húmica. No tipo de cálculo empregado tem-se levado a interpretações não muito claras dos resultados. Para tanto, o que transparece é que existe preocupações em adequar modelos para examinar certas propriedades.⁷⁻¹⁰ Neste aspecto, as principais características da superfície podem ser obtidas por meio da combinação de todos os seus constituintes, interagindo com o meio ambiente e daí determinando as propriedades termodinâmicas do sistema como um todo.

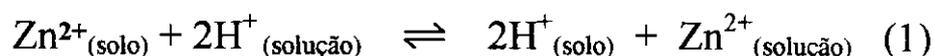
Uma propriedade importante de solos, argilas e argilo-minerais é a capacidade de troca de cátions, em cuja superfície do trocador vários fatores influenciam o comportamento do íon. Dentre eles podemos citar o pH, natureza das espécies presentes na superfície, concentração destas espécies, além do tempo de interação.¹¹ Nesse processo, a adsorção e a dessorção ocorrem na superfície, o que possibilita obter informações sobre seletividade, migração e acumulação de íons e compostos orgânicos no solo. Nesse caso, o conhecimento da capacidade de troca do solo com metais pesados torna-se bastante interessante. Em baixas concentrações muitos desses metais como o zinco, cobre e o cobalto são benéficos para a microbiota do solo, porém, em elevadas concentrações podem tornar-se perigosos para os organismos vivos, devido sua introdução nas cadeias alimentares. Estes metais depois de adsorvidos permanecem aprisionados na matriz mineral ou orgânica do solo e posteriormente podem reagir com a MONS.¹²

Nesse contexto, as substâncias húmicas presentes no solo originada da degradação química e biológica de resíduos de plantas, animais e da atividade de microrganismos desempenham um papel

fundamental no processo de troca iônica. Como própria consequência das propriedades estruturais dessas substâncias, as mesmas são capazes de interagir com íons metálicos e formar complexos de diferentes estabilidades e características estruturais.¹³ Dessa maneira, ocorre formação de complexos entre as partes orgânicas e os metais que participam das reações de superfície, por meio de seus grupos funcionais como carboxílicos, amínicos, fenólicos, alcóolicos, entre outros. Assim, a ocorrência do processo de formação, migração e acumulação desses tipos de complexos é devido às propriedades físicas e químicas dos solo, grau de humificação da MONS, porcentagem de argilas, presença de óxidos de ferro, alumínio, manganês, permeabilidade, pH e potencial de oxidação-redução, além das propriedades inerentes dos íons presentes nesse sistema.^{2,14}

Como é de conhecimento, os micronutrientes como o cobre, zinco e cobalto existem no solo em formas diferentes, entre elas as solúveis em água, trocáveis, adsorvidas, queladas ou complexadas. A especiação desses metais é importante pois, determina as quantidades disponíveis para plantas, microrganismos e aquelas lixiviadas através da superfície.¹⁵ O termo especiação tem sido revisado por vários autores, significando um processo ativo na identificação e quantificação de diferentes espécies, formas ou fases em que um elemento químico pode ocorrer no material.¹⁶ Desse modo, a determinação dos traços de micronutrientes e macronutrientes é importante a fim de prever a toxicidade no sistema. Assim, entre as diferentes formas de micronutrientes encontradas nos solos, as solúveis em água, trocáveis, adsorvidas, queladas ou complexadas são as mais importantes no suprimento das plantas.¹⁷

Vários íons metálicos que são encontrados aprisionados na superfície dos solos podem estar entre as camadas de silicatos ou na forma de óxidos. Dentre eles, um dos micronutrientes de grande relevância é o zinco. Este é encontrado nos solos em minerais com diferentes solubilidades, em sítios de troca das argilas e da matéria orgânica. Quando adsorvidos em superfícies sólidas são precipitados com os componentes inorgânicos ou orgânicos e incorporados aos sistemas biológicos. Torna-se disponível para as plantas sob condições ácidas, pois o decréscimo do pH aumenta a atividade dos íons hidrogênios, H^+ , e a solubilidade aumenta para cátion divalente do zinco na solução aquosa do solo. Nesse caso, a atividade dos íons hidroxônios (H_3O^+) na solução desloca o metal dos sítios disponíveis de troca para a solução. Este é um dos problemas de deficiência do zinco em solos básicos. Pode-se ilustrar esse fenômeno como segue:¹⁷

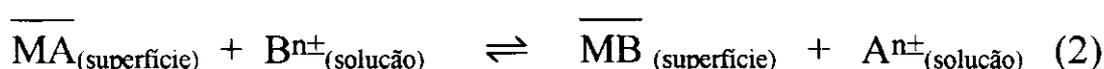


Outro micronutriente importante presente na superfície do solo é o cobre. Sua disponibilidade está relacionada às interações com as substâncias húmicas, compostos orgânicos e minerais, encontrando-se adsorvido a óxidos de ferro, manganês, alumínio, matéria orgânica, entre outros.⁹

Além desses, podemos citar o cádmio, o qual pode causar toxicidade a plantas, animais e seres humanos. A determinação da quantidade desse elemento é necessária a fim de se evitar toxicidade na agricultura.¹⁸ A partir do exposto, é evidente a importância no estudo do comportamento desses íons, como zinco, cádmio, chumbo, cobre, entre

outros, no solo, em decorrência ao aumento contínuo da poluição ambiental e conseqüente toxicidade causada por esses íons em ambientes naturais, ocasionado sérios problemas ao meio ambiente.

Nesse contexto, podemos estudar a mobilidade desses íons de metais na matriz por meio do processo de troca iônica/adsorção dos íons na solução e a superfície trocadora. Nesse caso ocorre a reação representada pela equação:



Nesta equação, as barras referem-se às espécies na fase do trocador, A e B são os íons de troca na solução e n representa a quantidade de cargas positivas e negativas, dependendo se o trocador é catiônico ou aniônico. Desse modo, a troca iônica pode ser compreendida como a permutação de íons dispersos em solução com aqueles presentes na matriz do trocador. Estas dependem das propriedades das superfícies e das espécies catiônicas e aniônicas presentes na solução, sendo que em superfícies como os solos, os mecanismos de troca iônica/adsorção são poucos conhecidos devido a heterogeneidade do sistema.

Uma representação esquemática das reações de troca envolvendo a superfície de argila encontrada em solos e íons pode ser visualizado no esquema da figura 2.²

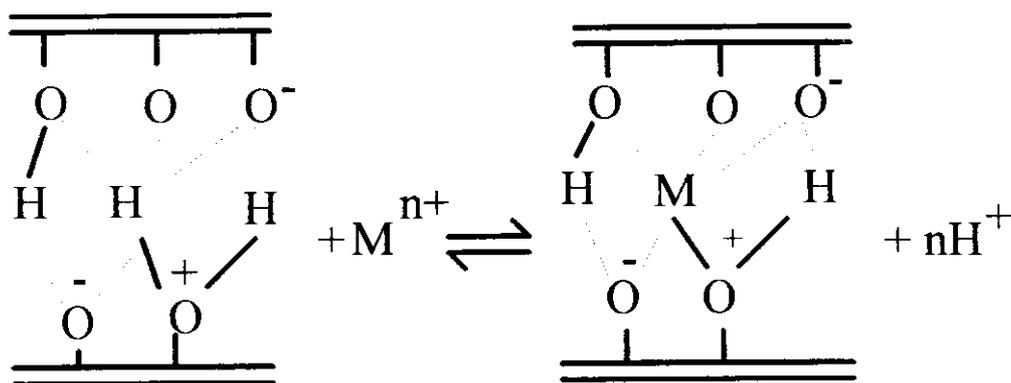


Figura 2 - Interações entre os íons e a superfície de argila em solos.

O conceito geral de troca iônica pode ser explicado pela permuta de íons existentes na solução com íons presos a um certo tipo de retículo, sendo dependente das propriedades do trocador e das espécies catiônicas e aniônicas presentes na solução. A trocabilidade dos íons é altamente dependente do pH do meio. Nesse processo de troca dois fenômenos são predominantes: o grau de dissociação dos grupos funcionais encontrados nos sítios disponíveis de troca na superfície e a presença dos íons hidroxônios ou hidroxilas presentes na solução, os quais competem com os demais íons que estão sendo trocados. Assim, pode-se verificar a influência do grupo funcional relacionado ao caráter ácido-base.¹⁹

Aspectos Gerais da Troca Iônica

De um modo geral, os parâmetros termodinâmicos envolvidos na troca iônica têm sido calculados a fim de prever a natureza das interações em trocadores naturais como solos^{11,20-22} e

pectinas,²³ e o comportamento da adsorção de pesticidas em várias temperaturas em trocadores naturais²⁴ e inorgânicos.²⁵ Dentre os trocadores inorgânicos podemos citar os arsenossilicatos de estanho (IV) $[\text{SiO}_3 \cdot \text{Sn}(\text{HAsO}_4)_n \text{H}_2\text{O}]$,²⁵ fosfato de antimônio (V) $[\text{Sb}(\text{HPO}_4)_2 \text{H}_2\text{O}]$,²⁶ tobermorita substituída com alumínio $\{\text{Ca}_5[\text{Na}_x(\text{Al}_x\text{Si}_{6-x})]\text{O}_{16}(\text{OH})_2 n \text{H}_2\text{O}\}$ ^{27,28} antimoniato de titânio (TiSbA),²⁹⁻³¹ entre outros.

Os estudos termodinâmicos envolvendo as propriedades de trocadores catiônicos de sais ácidos insolúveis de metais tetravalentes têm alcançado considerável nível de desenvolvimento. Existe neste caso elevada seletividade na substituição de prótons de seus agrupamentos ácidos por outros cátions. Uma significativa compreensão do comportamento dos íons na superfície tem ocorrido por meio dos parâmetros termodinâmicos de troca catiônica em trocadores como fosfato ácido de zircônio $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \text{H}_2\text{O}]$,^{32,33} fosfato ácido de titânio $[\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \text{H}_2\text{O}]$,³⁴⁻³⁶ dióxido de titânio $(\text{TiO}_2 \cdot 1,6 \text{H}_2\text{O})$,³⁷ ácido antimônico cristalino $(\text{HSbO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O})$,³⁸ entre outros. Dentro desse contexto, o coeficiente de distribuição (Kd) obtido a partir das isotermas de troca iônica é utilizado como fator de separação de íons na técnica cromatográfica. Cálculos recentes permitem avaliação analítica do coeficiente de distribuição a partir do coeficiente de seletividade (K_B^A) .^{27,28} Além disso, os estudos termodinâmicos podem ser feitos pela isoterma de adsorção e gráfico de Kielland, sendo que o segundo relaciona a seletividade de dois íons e a fração de troca na superfície. Podemos citar a importância desses resultados de troca iônica, em certos aspectos envolvendo ciências biológicas, onde se preocupam com a remoção de íons metálicos de efluentes.^{39,40}

É de conhecimento que os compostos orgânicos tóxicos, como os pesticidas, têm grande afinidade por superfícies orgânicas ou inorgânicas dependendo das respectivas estruturas moleculares. Dentro desse contexto, o processo de adsorção pode fornecer informações sobre as interações envolvidas no sistema e determinar a persistência, mobilidade e biodisponibilidade desses no meio ambiente.^{41,42} Essa área de estudo envolvendo superfície é bastante ampla, onde se incluem zeólitas,⁴³ argilo-minerais,^{44,45} carvão ativado⁴⁶ e resinas,⁴⁷ sendo que esses equilíbrios químicos podem ser estudados pela técnica de batelada ou fluxo.

Os processos de adsorção em função da concentração à temperatura constante resultam em curvas denominadas isotermas. Podem ser classificadas segundo Giles⁴⁸ de acordo com sua forma: (a) curva S, indicativa da orientação vertical das moléculas adsorvidas na superfície; (b) curva L, ou de "Langmuir", usualmente indicativa de moléculas adsorvidas no plano da superfície, ou de íons orientados verticalmente com forte atração intermolecular; (c) curva H, denominada "alta afinidade", estando relacionada com o valor positivo da concentração do íon por grama de sólido, com interseção com o eixo Y da curva, para o caso de solutos adsorvidos como, por exemplo, agregados iônicos com elevada afinidade pelos trocadores e baixa afinidade na solução; (d) curva C, denominada "constante de partição". Essas curvas são lineares em soluções diluídas como consequência do comportamento do soluto, que penetra no sólido mais rapidamente que o solvente.

A inclinação inicial da curva depende da rapidez de troca do íon com o sítio disponível. Dessa maneira, à medida que aumenta a concentração do soluto, a troca torna-se mais rápida em sítios

remanescentes das curvas S em relação à L. Isto se dá devido à orientação das moléculas do soluto (S/vertical e L/horizontal), as quais podem facilitar ou dificultar a troca nos sítios remanescentes. Na figura 3 podemos observar os tipos de curvas citadas.

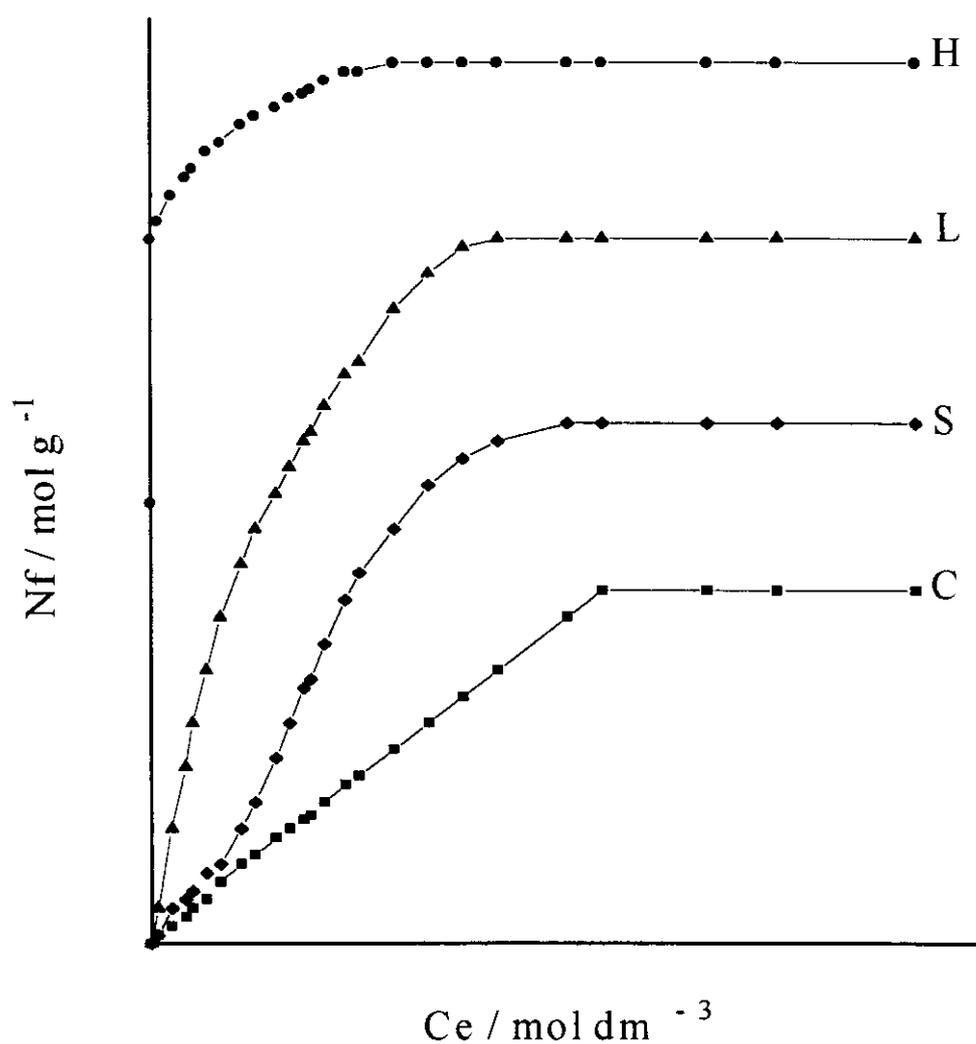


Figura 3 - Representação das curvas de adsorção segundo a classificação de Giles.

A partir do exposto e da ilustração das curvas de Giles descreveremos sobre cada tipo de curva mencionada anteriormente.

Curva S - esta curva aparece na prática quando certas condições são satisfeitas: (a) a molécula do soluto é monofuncional. Neste caso, a monofuncionalidade é definida de acordo com a hidrofiliicidade do soluto, estando relacionada com as forças de atração no substrato, resultando em adsorção de unidades simples e não micelas; (b) quando ocorre moderada atração intermolecular, causando empacotamento vertical na camada de adsorção; (c) quando há forte competição nos sítios do substrato entre as moléculas do solvente e as outras espécies adsorvidas.

Curva L - neste tipo de curva encontram-se as seguintes características: (a) as moléculas estão adsorvidas sobre o plano; (b) as moléculas são adsorvidas na extremidade da superfície e sofrem competição com o soluto.

Curva H - é um caso especial da curva L, onde o soluto tem grande afinidade em soluções diluídas pelo substrato e encontra-se completamente adsorvido na superfície. As espécies adsorvidas são freqüentemente unidades grandes, agregados, ou moléculas poliméricas, e às vezes, íons simples que trocam com outros de menor afinidade com a superfície trocadora.

Curva C - é caracterizada pela constante de partição do soluto na solução e substrato, alcançando o máximo de adsorção quando ocorre uma mudança brusca, ocasionando um patamar horizontal. As condições que favorecem seu aparecimento são: (a) substrato poroso com moléculas flexíveis em regiões de diferentes graus de cristalinidade; (b) soluto com maior afinidade pelo substrato do que o solvente, devido à maior força de penetração e geometria apropriadas em regiões cristalinas do substrato.

Termodinâmica do Processo de Troca Iônica

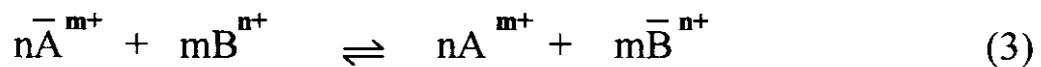
A termodinâmica envolvendo o processo de troca iônica procura estabelecer relações existentes no equilíbrio de sistemas heterogêneos, tendo a participação de uma superfície trocadora, que em contato com íons na solução. Toda formulação e discussão desse processo pode ser encontrada em termos de parâmetros termodinâmicos.⁴⁹⁻⁵⁵

Nos fundamentos da teoria abaixo descrita de troca iônica são feitas várias considerações. No tratamento do problema admite-se a existência da fase trocadora e fase solução. Nas equações fundamentais para o equilíbrio existe a igualdade entre os potenciais químicos de dois componentes trocados em ambas as fases. A forma destas expressões dependem dos modelos estabelecidos para a fase trocadora e a solução. A fase da superfície pode ser considerada como monocamada, onde o processo de troca ou adsorção encontra-se localizado. Este modelo além de simplificar as expressões, é amplamente utilizado nesses sistemas. De acordo com esta proposição, as espécies tendem a se organizar de modo a minimizar sua energia livre.

Teoria da Troca Iônica

Uma reação de troca iônica pode ser definida como a troca de dois íons entre duas fases imiscíveis. O trocador iônico deve ser insolúvel no meio em que ocorre a troca. A condição primordial no processo de troca iônica é que a eletroneutralidade deve ser preservada em

ambas as fases, trocadora e solução, o que requer que os contra-íons sejam trocados em quantidades equivalentes.⁵⁶⁻⁵⁸ Embora seja bem estabelecido que a troca possa ocorrer em quantidades estequiométricas, os contra-íons são aprisionados com intensidades diferentes pelo trocador. Isto implica que depois de atingido o equilíbrio, em geral, as quantidades de íons na superfície trocadora não são iguais, pois um destes íons foi preferido em relação aos outros.⁵⁹ Assim, podemos considerar o equilíbrio entre as espécies positivas A e B com cargas m^+ e n^+ , e uma superfície trocadora catiônica que apresenta um número constante de sítios para troca iônica e incapaz de interagir com íons negativos,⁵⁰ sendo apresentada pela equação:



onde a eq.(3) representa a composição dos íons na fase trocadora (\bar{A} e \bar{B}) e em solução (A e B). A condição de equilíbrio do sistema dos íons no trocador e em solução na mesma temperatura e pressão é dada segundo as relações dos potenciais químicos:

$$\mu_i = \mu^\circ + RT \ln a_i \quad (4)$$

para a espécie i, com potencial padrão μ° ($p^\circ = 1$ bar) e atividade a_i , sendo R a constante dos gases e T a temperatura (K).

O trocador iônico neste caso pode ser considerado como uma "solução" concentrada de eletrólitos (espécies) que difere de uma solução diluída por três fatores principais: (a) no caso acima os íons estão

imobilizados no suporte; (b) as interações são mais fortes na fase trocadora e (c) a água nesta fase está com menor interação entre si, ou seja, é menor a ocorrência de pontes de hidrogênio nesta fase que a fase diluída.⁶⁰ Sabendo que a atividade do íon na solução é dada pela eq. (5) temos:

$$a_i = \gamma_i [i] \quad (5)$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade da espécie na solução e $[i]$ é a concentração molal da espécie na solução. Os potenciais químicos para as espécies em solução podem ser escritos segundo a eq. (4) e (5):

$$\mu_{nA}^{m+} = \mu_{nA}^{\circ m+} + RT \ln(\gamma_A)^n [A^{m+}]^n \quad (6)$$

$$\mu_{mB}^{n+} = \mu_{mB}^{\circ n+} + RT \ln(\gamma_B)^m [B^{n+}]^m \quad (7)$$

Na fase trocadora, a eq.(5) pode ser aplicada ao sistema segundo as eq(s):

$$\mu_{n\bar{A}}^{m+} = \mu_{n\bar{A}}^{\circ m+} + RT \ln(f_A)^n (\bar{X}_A^{m+})^n \quad (8)$$

$$\mu_{m\bar{B}}^{n+} = \mu_{m\bar{B}}^{\circ n+} + RT \ln(f_B)^m (\bar{X}_B^{n+})^m \quad (9)$$

onde f é o coeficiente de atividade da espécie no trocador e X_i é a fração equivalente da espécie na fase trocadora. A escolha das unidades em

ambas as fases não foram arbitrárias, sendo padronizadas para a fase solução e trocadora.²³

No equilíbrio, o somatório entre os potenciais químicos das espécies na solução ($A_i = -\sum v_i \mu_i$), a afinidade é zero e pode-se escrever a seguinte relação:

$$n \mu_{n\bar{A}^{m+}} + m \mu_{m\bar{B}^{n+}} = m \mu_{m\bar{B}^{n+}} + n \mu_{n\bar{A}^{m+}} \quad (10)$$

Substituindo (6), (7), (8) e (9) em (10) temos:

$$\begin{aligned} n\mu_{n\bar{A}^{m+}}^\circ + nRT\ln(f_A)^n(\bar{X}_A^{m+})^n + m\mu_{m\bar{B}^{n+}}^\circ + mRT\ln(\gamma_B)^m[B^{n+}] = \\ m\mu_{m\bar{B}^{n+}}^\circ + mRT\ln(f_B)^m(\bar{X}_B^{n+})^m + n\mu_{n\bar{A}^{m+}}^\circ + nRT\ln(\gamma_A)^n[A^{m+}] \end{aligned} \quad (11)$$

Rearranjando a eq.(11), temos:

$$\begin{aligned} \ln((f_A)^n(\bar{X}_A^{m+})^n(\gamma_B)^m[B^{n+}]^m/(f_B)^m(\bar{X}_B^{n+})^m(\gamma_A)^n[A^{m+}]^n) = \\ - \sum v_i \mu_i / RT \end{aligned} \quad (12)$$

Sabendo que a constante de equilíbrio termodinâmica é definida segundo a eq. (13), temos:

$$\ln K = - \sum v_i \mu_i / RT \quad (13)$$

Deste modo, podemos escrever a constante de equilíbrio termodinâmica para as espécies a partir das eqs (12) e (13), como segue:

$$K = [B^{n+}]^m (\bar{X}_A^{m+})^n (\gamma_B)^m (f_A)^n / [A^{m+}]^n (\bar{X}_B^{n+})^m (\gamma_A)^n (f_B)^m \quad (14)$$

Nesta eq.(14) o efeito do solvente é considerado como uma variável independente, onde as variações da pressão sobre o sistema são desprezíveis. Caso contrário, poderíamos reescrever a eq.(14) da seguinte forma: ²³

$$K = ([B^{n+}]^m (\bar{X}_A^{m+})^n (\gamma_B)^m (f_A)^n) \left(\exp. \sum_I z_I \int_{p_0}^p (v_I^* - v_I^\infty) \frac{\partial p}{RT} \right) / [A^{m+}]^n (\bar{X}_B^{n+})^m (\gamma_A)^n (f_B)^m \quad (15)$$

onde: z_I é carga da espécie i , v_I^* é o volume molar da espécie à temperatura T , v_I^∞ , o volume molar parcial à diluição infinita do soluto à temperatura T , p é a pressão do sistema, p° é a pressão padrão = 101325 Pa, e $[I]$, a concentração (equivalente/volume) das espécies na solução.

Foram escolhidos estados padrões para a eq.(14), onde o coeficiente de atividade no trocador fosse igual à unidade quando a superfície trocadora está na sua forma "pura" (\bar{A}^{m+} ou \bar{B}^{n+}). Dessa maneira, considera-se que as interações ocorrem somente com as moléculas de mesma espécie. Os coeficientes de atividade na solução são unitários, quando as concentrações dos íons na solução aproximam-se de zero. Esta segunda aproximação é feita a partir da eq. Debye-Hückel, segundo a qual a força iônica é muito pequena em soluções diluídas ($m_i < 2,0 \times 10^{-4}$ mol/kg),⁴⁹ podendo-se considerar a atividade igual a um. Assim, a partir da constante de equilíbrio termodinâmica pode-se definir o coeficiente de seletividade da troca iônica:

$$K_B^A = [B^{n+}]^m (\bar{X}_A^{m+})^n (\gamma_B)^m / [A^{m+}]^n (\bar{X}_B^{n+})^m (\gamma_A)^n \quad (16)$$

Assim, a eq. (14) fica de acordo com a eq.(16) da seguinte forma:

$$K = K_B^A (f_A)^n / (f_B)^m \quad (17)$$

O coeficiente de seletividade, K_B^A reflete a diferença relativa na preferência da fase trocadora e solução para a competição entre dois íons. A preferência de uma espécie sobre a outra em determinada fase é uma medida do efeito relativo dos dois componentes sobre as propriedades termodinâmicas da fase.⁵⁹

A partir desses dados, podemos aplicar a eq. de Gibbs-Duhem (18) para a fase sólida:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{a T e P constantes}) \quad (18)$$

n_i é a quantidade de moles da espécie i .

O diferencial do potencial químico para a espécie i em uma mistura sólida é definido por:

$$d\mu_i = RT d \ln a_i - v_i^* dp \quad (19)$$

Uma vez que o processo de troca iônica realiza-se à pressão constante, as variações do volume na fase sólida neste processo

são muito pequenas. O segundo termo do lado direito da eq.(19) pode ser desprezível em relação ao primeiro.²³ Desse modo, podemos aplicar a eq. de Gibbs-Duhem para a espécie A e B na fase trocadora :

$$n n_A d \ln(\bar{X}_A^{m+} f_A)^n + m n_B d \ln(\bar{X}_B^{n+} f_B)^m + n m n_s d \ln a_s = 0 \quad (20)$$

onde a_s é a atividade do solvente. Lembrando que a relação entre a fração equivalente e a fração molar é dada por:

$$\bar{X}_i = n \bar{X}_A / (n \bar{X}_A + m \bar{X}_B) = n_A n / (n_A n + m n_B) \quad (21)$$

sendo \bar{X}_i a fração molar de i. Deste modo, a eq. de Gibbs-Duhem pode ser aplicada em termos da fração molar:

$$n_A d \ln \bar{X}_A^{m+} f_A + n_B d \ln \bar{X}_B^{n+} f_B + n m n_s d \ln a_s = 0 \quad (22)$$

Dividindo a eq.(22) por $(n n_A + m n_B)$ e lembrando que:

$$X_A + X_B = 1 \quad (23)$$

temos o seguinte:

$$\begin{aligned} & n n_A d \ln(f_A)^n / (n n_A + m n_B) + m n_B d \ln(f_B)^m / (n n_A + m n_B) + \\ & n m n_s d \ln a_s / (n n_A + m n_B) \end{aligned} \quad (24)$$

Assim, da eq.(21) em (24), temos:

$$\bar{X}_A d\ln(f_A)^n + \bar{X}_B d\ln(f_B)^m + n' d\ln a_s = 0 \quad (25)$$

donde:

$$n' = nm n_s / n n_A + mn \quad (26)$$

representa o número de equivalentes adsorvidos em relação ao número de sítios equivalentes disponíveis para troca iônica.^{50,51}

Assim, rearranjando a eq. (25), temos:

$$d\ln(f_B)^m = \bar{X}_A d\ln(f_A)^n / \bar{X}_B - n' d\ln a_s / \bar{X}_B \quad (27)$$

A partir da eq.(16), temos que:

$$\ln K = \ln K_A^B + \ln f_B^m - \ln f_A^n \quad (28)$$

Fazendo $K = K^\circ$ a $T = 298,15K$ e diferenciando a eq. (28) em relação à temperatura temos que:

$$d\ln K^\circ = 0 \quad (29)$$

então:

$$d\ln K_A^B + d\ln f_B^m - d\ln f_A^n = 0 \quad (30)$$

donde:

$$d\ln f_B^m = d\ln f_A^n - d\ln K_A^B \quad (31)$$

e

$$d\ln f_A^n = d\ln f_B^m + d\ln K_A^B \quad (32)$$

Desse modo, substituindo a eq.(32) em (27), temos:

$$d\ln f_B^m = -\bar{X}_A(d\ln f_B^m + d\ln K_A^B)/\bar{X}_B - n'd\ln a_s/\bar{X}_B \quad (33)$$

Tirando os parênteses da eq.(33), temos:

$$d\ln f_B^m = -\bar{X}_A d\ln f_B^m/\bar{X}_B - \bar{X}_A d\ln K_A^B/\bar{X}_B - n'd\ln a_s/\bar{X}_B \quad (34)$$

Rearranjando a eq.(34), temos:

$$(1 + \bar{X}_A/\bar{X}_B) d\ln f_B^m = -\bar{X}_A d\ln K_A^B/\bar{X}_B - n'd\ln a_s/\bar{X}_B \quad (35)$$

Rearranjando a eq. (35), temos:

$$d\ln f_B^m = -\bar{X}_A d\ln K_A^B/(\bar{X}_A + \bar{X}_B) - n''d\ln a_s \quad (36)$$

donde:

$$n'' = n'/\bar{X}_B \quad (37)$$

Lembrando que:

$$\bar{X}_A + \bar{X}_B = 1 \quad (38)$$

temos que a eq.(36) torna-se:

$$d\ln f_B^m = -(1 - \bar{X}_B) d\ln K_A^B - n'' d\ln a_s \quad (39)$$

Fazendo tratamento matemático análogo em relação à substituição de (31) em (27), chegamos a seguinte eq. (40):

$$d\ln f_A^n = \bar{X}_B d\ln K_A^B - n''' d\ln a_s \quad (40)$$

As eqs. (39) e (40) somente poderão ser resolvidas se tivermos os valores dos coeficientes de atividade e definidos os estados de referência para cada espécie no trocador e solução. Lembrando que esta consideração já foi feita, onde a atividade é igual a 1, para o solvente puro solvatado em equilíbrio com uma solução infinitamente diluída das espécies, tem-se que $f \rightarrow 1$ quando $X \rightarrow 1$, então $a \rightarrow 1$, para água em todas as fases. Assim, as eqs. (39) e (40) podem ser integradas por partes como segue:

$$\ln f_B^m = -(1 - \bar{X}_B) \ln K_A^B + \int_{X_B}^1 \ln K_A^B d\bar{X}_B - n'' \int_{a=1}^{a'} d\ln a_s \quad (41)$$

e

$$\ln f_A^n = \bar{X}_B \ln K_A^B + \int_0^{\bar{X}_B} \ln K_A^B d\bar{X}_B - n''' \int_a^{a=1} d\ln a_s \quad (42)$$

substituindo (41) e (42) em (27), temos:

$$\begin{aligned} \ln K = & \ln K_A^B - (1 - \bar{X}_B) \ln K_A^B + \int_{\bar{X}_B}^1 \ln K_A^B d\bar{X}_B + n'' \int_{a=1}^{a'} d \ln a_s \\ & - \bar{X}_B \ln K_A^B - \int_0^{\bar{X}_B} \ln K_A^B d\bar{X}_B + n''' \int_a^{a=1} d \ln a_s \end{aligned} \quad (43)$$

Tirando os parênteses da eq.(43), temos:

$$\begin{aligned} \ln K = & \ln K_A^B - \ln K_A^B + \bar{X}_B \ln K_A^B - \bar{X}_B \ln K_A^B + \int_0^1 \ln K_A^B d\bar{X}_B + \\ & n'' n''' \int_a^a d \ln a_s \end{aligned} \quad (44)$$

Rearranjando a eq.(42), temos:

$$\ln K = \int_0^1 \ln K_A^B d\bar{X}_B + n'' n''' \int_a^a d \ln a_s \quad (45)$$

O segundo termo da eq.(45) mostra as correções devido às variações no coeficiente de atividade dos íons na fase sólida (primeiro termo) e as correções devido às variações de atividade do solvente devido à troca iônica da fase sólida (segundo termo). Na eq.(45) a avaliação de K é bastante trabalhosa, desde que envolva um grande número de valores de frações equivalentes variando de zero à unidade. Entretanto, é suficiente calcular K para alguns valores de X e construir um gráfico de lnK versus X_B e determinar K à $X_B = 0,5$ por interpolação ou extrapolação. Essa aproximação é exata quando lnK é uma função linear de X_B , o que nem sempre ocorre. Mesmo assim, o erro obtido pela aproximação em geral é pequeno.²³

Sendo assim, vale a pena mostrar a seguir a análise dos parâmetros termodinâmicos tendo uma superfície trocadora como solo, onde ocorre o processo de adsorção.

Adsorção no Solo

O estudo termodinâmico do equilíbrio químico envolvendo o processo de adsorção fornece informações sobre a possibilidade e probabilidade de ocorrência de reações químicas. Essas por sua vez dependem da composição do sistema, temperatura, pressão, entre outras variáveis. As constantes de equilíbrio podem ser expressas em termos de concentração ou atividade dependendo da escolha das unidades. No curso desse estudo, as constantes foram expressas em unidades de concentração, pois, os solos são sistemas heterogêneos e nos mesmos estão presentes muitas espécies e formas diferentes de íons. Além deste fato, pode ocorrer mudanças na força iônica com o aumento da concentração do íon em solução, mol dm^{-3} , segundo a equação de Debye-Hückel. Mesmo assim, é possível a caracterização química dos solos, referente ao equilíbrio químico alcançado no sistema.

No nosso estudo o processo de troca iônica/adsorção foi realizado pela técnica de batelada em superfície trocadora e íons na solução. Neste sistema foram feitos os cálculos da constante de equilíbrio no processo de troca iônica segundo o método da equação modificada de Langmuir, para a qual vale a teoria demonstrada anteriormente. Para o caso particular onde ocorre apenas o processo de adsorção, apresentamos a teoria acima, porém simplificada, onde se faz várias considerações e

aproximações para o método de cálculo da constante, a qual foi proposta por Rawat e seus colaboradores e é exposta a seguir.

Para processo o de adsorção de íons metálicos M^{n+} com $n=2$ e Na, $n = 1$, no solo, o equilíbrio pode ser escrito da seguinte forma:



SH é a superfície do solo e \overline{SHM} é a superfície do solo e os íons metálicos aprisionados tanto na MONS como na superfície mineral.

No equilíbrio simplificado desta adsorção pode-se desprezar o cátion trocável, chegando à seguinte forma:



O coeficiente de atividade torna-se unitário na solução e na fase trocadora, segundo aproximações anteriores, e a constante de equilíbrio do sistema pode ser escrita como segue:²⁰

$$K = C_s/C_e \quad (48)$$

onde C_s e C_e são concentrações do M^{n+} no trocador (mol/g) e na solução (mol/dm³) depois de atingido o equilíbrio, respectivamente. Neste caso foi admitido que: (a) ocorreu a formação de monocamada do soluto no solo; (b) a área medida é coberta por moléculas de solvente e neste meio estão as moléculas do soluto sem ocupar espaço. Assim, C_s é calculada segundo estudos realizados por Rawat e colaboradores,²⁰ sendo que neste trabalho

esses cálculos foram denominados aqui de método de “Rawat”. Neste caso, admite-se que C_s representa o número de moles do íon adicionado/volume de solvente em contato com a superfície trocadora do sólido, sendo dado pela seguinte expressão:

$$C_s = \rho A N N_f / M S \quad (49)$$

sendo que: ρ é a densidade da água, $1,0 \text{ g/cm}^3$, A é a área da molécula $\text{cm}^2/\text{molécula}$, N é a constante de Avogadro, $6,023 \times 10^{23}$ moléculas, N_f é o número de moles fixos, moles de soluto/g de sólido, M é a massa molecular do solvente e S é a área superficial do sólido, cm^2/g de sólido.

Assim, admite-se que um sólido de área S é molhado por um solvente de área A , onde o número de moléculas do solvente, C , em contato com um grama de sólido é dado por:

$$C = S/A \quad (50)$$

Para se calcular o número de moles de solvente/grama de sólido, C' , basta dividirmos a eq.(50) pela constante de Avogadro, que é dado pela eq.(51):

$$C' = S/AN \quad (51)$$

Nesse caso, o número de moles do soluto/número de moles do solvente na superfície adsorbente, C'' , será dado pela eq.(52):

$$C'' = N_f AN/S \quad (52)$$

Sabendo que a densidade (ρ) em um mol de substância $m = M$ (massa molar) e $V = V_m$ (volume molar), podemos escrever a eq.(53):

$$V_m = M/\rho \quad (53)$$

que é o volume ocupado por um mol de solvente. Se dividirmos a expressão (52) por (53), teremos o valor de C_s :

$$C_s = \rho ANN_f/MS \quad (54)$$

onde se considera a água à 25°C com $\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$, sendo assim, 1,0 g de água = 1,0 cm^3 de solvente.

Calorimetria da Degradação Microbiana no Solo.

As condições de vida envolvendo os microrganismos como também os seres maiores, estão intimamente relacionadas com as características do ambiente e das transformações que ocorrem no meio. Ao longo dos anos, as reações químicas têm estabelecido um equilíbrio, de tal maneira que mudanças no ambiente acarretam transformações nos processos físico-químicos, alterando de maneira significativa a relação entre o ambiente e as comunidades. Nesse sentido o mecanismo de adsorção de íons e formação de colóides minerais têm influência sobre a

atividade e difusão de microrganismos no solo, os quais são responsáveis por transformações na matéria orgânica, estando sua atividade relacionada com as propriedades dos solos.⁶¹ Uma maneira elegante de acompanhar o desenvolvimento da atividade dos microrganismos é por meio da calorimetria. Esta é uma técnica que tem sido amplamente utilizada em ciências biológica e química, que baseia-se na determinação da variação de entalpia, que ocorre em qualquer estado do sistema de uma reação química.⁶² Desse modo, os calorímetros já foram utilizados em sistemas biológicos em 1780 por Lavoisier, devido à sua propriedade de investigar o estado inicial e final do processo, independentemente do tipo de organismo e tipo de reação.⁶²

O que se sabe é que alguns princípios da metodologia microbiológica convencional permanece inalterada desde os experimentos realizados por Pasteur e ainda que o número e tipos de espécies de organismos analisados tenham aumentado continuamente. Nos dias atuais, a calorimetria como um todo aparece como um método que adapta princípios e tecnologia para facilitar a resolução de problemas biológicos. Dessa maneira, sua aplicação tem a finalidade de quantificar as transformações envolvendo os parâmetros termodinâmicos e estudos cinéticos. A combinação dessas áreas resulta no conhecimento da dinâmica e mecanismos do processo biológico.² Assim, pode-se, pela calorimetria, monitorar qualquer metabolismo celular por intermédio da evolução de calor de sistemas vivos. Portanto, essa técnica é uma ferramenta promissora em estudos de toxicidade, onde o sucesso na interpretação dos dados pode ser feito, juntamente com outras técnicas específicas.⁶³

A termodinâmica desses processos envolvendo sistemas celulares é caracterizada pelo fato de esses serem abertos e trocarem matéria e energia com as vizinhanças.⁶⁴ Desse modo, os calorímetros fornecem informações nos estudos cinéticos aplicados à biologia e à bioquímica,⁶⁵ na determinação da capacidade calorífica de proteínas⁶⁶ e também na cinética de processos biológicos para animais aquáticos.⁶⁷ Nessa área, as investigações de sistemas biológicos representam um vasto campo, podendo abordar aspectos termodinâmicos ou analíticos. Assim são poucos os estudos calorimétricos relacionados à sistemas de interesse ambiental como o solo.

São insuficientes as investigações calorimétricas envolvendo o comportamento e atividade da microbiota dos solos. Porém, ultimamente têm recebido considerável atenção devido ao impacto ambiental relacionado à saúde pública e questões na agricultura. Encontra-se grande variedade de compostos orgânicos no meio ambiente resultante de sua adição ao solo, devido sua utilização como herbicidas e fungicidas, que têm características tóxicas e podem alterar a microbiota presente no ambiente.^{68,69} Algumas entidades protetoras têm estabelecido o controle e uso de certos defensivos, devido ao grande impacto no meio ambiente.⁷⁰ Desse modo tem aumentado os estudos sobre a identificação e comportamento destes compostos em sistemas naturais. Nesse contexto, os microrganismos são responsáveis por vários processos de conversão de pesticidas. São capazes de aumentar sua degradação e formação de resíduos ligados ao solo. A biotecnologia tem procurado unir a prática de utilização de microrganismos na degradação de pesticidas. Assim, a calorimetria surge como um método capaz de identificar o

comportamento, que determinados compostos orgânicos ocasionam, quando introduzidos em sistemas naturais.

Como se sabe, existe nos dias de hoje grande preocupação quanto ao método de detecção desses resíduos. Sua decomposição no solo envolve dois aspectos principais no que tange à comunidade microbiana. Um deles é o efeito que o resíduo exercerá sobre a microbiota, no mínimo alterando seu equilíbrio. Existem tanto microrganismos patogênicos quanto benéficos, e a alteração daquele equilíbrio pode favorecer os patogênicos. Outro aspecto diz respeito ao fato de que os microrganismos podem decompor os mais diferentes resíduos, como resultado de suas atividades metabólicas. Desta maneira, é possível utilizar a técnica calorimétrica na investigação da atividade microbiana, em presença de poluentes ao meio ambiente.

Análises Térmicas

Além dos microrganismos, outra variável que altera a constituição e interfere nos processos físicos, químicos e biológicos do solo é a temperatura. Nesses sistemas, o aumento da temperatura acelera a movimentação da água, a difusão de sais solúveis, a decomposição da matéria orgânica, sendo um fator responsável pelo crescimento e multiplicação dos microrganismos no solo.⁶¹ Um método que nos permite avaliar a estabilidade e degradação dos compostos orgânicos e minerais presentes no solo é a análise térmica, por meio da termogravimetria (TG) e da técnica calorimétrica exploratória diferencial (DSC). Assim, pode-se acompanhar a ocorrência de fenômenos como desidratação, sublimação,

oxidação, desidroxilação, decomposição da matéria orgânica e compostos minerais durante o aquecimento de amostras de solo.⁷¹

Respirometria

De uma maneira geral, os microrganismos desempenham um papel fundamental nas reações que ocorrem no solo. Por meio de suas atividades liberam quantidades variáveis de compostos orgânicos e inorgânicos. Algumas destas substâncias são capazes de quelação ou formação de complexos. Eles atuam também sobre as rochas, compostos minerais, contribuindo para agregação e estabilização das espécies argilosas, influenciando na composição e governando o movimento da água e ar no solo. Neste contexto, os microrganismos participam de mecanismos em reações químicas que promovem a decomposição de plantas e resíduos de animais. No solo convertem o nitrogênio em íons amônio, nitrito e nitrato e também oxidam a matéria orgânica até dióxido de carbono. Estes e muitos produtos da atividade microbiana constituem nutrientes para as plantas. Nesta seqüência, animais alimentam-se de plantas e grande quantidade dessas retornam ao solo, fazendo parte do material orgânico. No curso dessa discussão, o dióxido de carbono é um dos principais produtos no metabolismo da maioria dos microrganismos. Assim, a avaliação da quantidade de dióxido de carbono liberado tem sido utilizada como medida da atividade microbiana.⁷²

Sob outro aspecto, a atmosfera do solo não mantém uma composição constante, pois sabe-se que por causa da respiração das raízes

das plantas, dos microrganismos e à decomposição do material orgânico existente no solo, o oxigênio é consumido com conseqüente produção de gás carbônico. Existe ainda, uma série de outros fatores que podem influir na atmosfera do solo, tais como, textura, profundidade, conteúdo de água e estado de agregação dos materiais. Desta maneira, o ar do solo é renovado, tendendo a ser igualado com o da atmosfera exterior. Assim, o processo respiratório exerce grande influência sobre a atmosfera do solo. O oxigênio na forma O_2 aprisionado nos agregados e solução aquosa do solo é utilizado pela maioria dos organismos, como agente de oxidação de compostos orgânicos à dióxido de carbono. Essas oxidações biológicas ligadas ao oxigênio são denominadas de respirações aeróbicas, as quais fornecem energia necessária à manutenção e crescimento dos organismos. Neste contexto, o metabolismo de todos os organismos é dirigido para assegurar seu crescimento e finalmente, sua reprodução.⁷²

Consideremos o processo fisiológico da respiração, no qual compostos orgânicos são oxidados principalmente até dióxido de carbono, enquanto o oxigênio molecular é reduzido até água. Este fato ocorre à temperatura ambiente com produção não somente de dióxido de carbono, mas também de componentes celulares. Assim, as características do processo respiratório estão relacionadas às propriedades das enzimas, que catalisam, em várias etapas parciais, essas reações. Nesta situação, as enzimas envolvidas no processo respiratório desenvolvem dois papéis principais. Um deles é prover a decomposição parcial dos componentes orgânicos, no qual uma variedade de compostos podem ser usados como materiais iniciais, para reações biossintéticas. A outra é diminuir a energia necessária para a biossíntese.⁷³

Neste trabalho objetiva-se dar contribuição ao conhecimento da dinâmica de solos tropicais, levando em consideração as interações no processo de troca iônica do sistema solos/ions em solução, por meio do método de batelada com alteração da temperatura, a termodinâmica do comportamento de microrganismos frente à degradação completa da glicose em presença de aditivos orgânicos, utilizando-se a técnica calorimétrica. Outro aspecto foi estudar o comportamento e estabilidade de compostos minerais e orgânicos presentes em solos, devido às transformações frente à ação de queimadas periódicas em solos sob plantação de cana de açúcar, por meio de análises térmicas.

2.Objetivo

Neste estudo teve-se a preocupação de desenvolver a técnica calorimétrica no Brasil aplicada a solos, uma vez que esta é apenas conhecida em países do hemisfério norte, e aplicá-la na área ambiental. Este estudo envolveu as seguintes etapas principais: (a) a degradação completa de uma fonte de carbono (glicose) em presença de uma componente nitrogenado (sulfato de amônio); (b) a modificação da etapa anterior frente à adição de certos resíduos no meio ambiente, paraquat, diquat e fosfamidon; (c) o isolamento em meios de cultura de bactérias, e fungos encontrados em maior abundância e sua posterior inoculação no solo esterilizado por autoclavagem.

O conhecimento do solo foi focado sob os seguintes aspectos: (a) determinação dos parâmetros termodinâmicos de troca iônica em sistema de batelada em latossolo roxo com cátions e, compará-los com os de adsorção em superfície do solo sob cerrado; (b) cálculo dos parâmetros termodinâmicos em latossolo roxo a partir do ajuste de linearização da equação modificada de Langmuir e pelo método proposto por Rawat e seus colaboradores em temperaturas diferentes; (c) cinética de adsorção e dessorção do cálcio em latossolo roxo, e posterior troca com o chumbo, após saturação; (d) a estabilidade e comportamento térmico da matéria orgânica e mineral em latossolo roxo, solo sob cerrado, latossolo roxo que sofreu ou não a ação de queimadas, sob a plantação de cana de açúcar em várias profundidades; (e) ácido húmico do latossolo roxo e de solo sob cerrado, comparando os resultados em relação ao ácido húmico comercial; (f) atmosfera de argônio e ar sintético por meio de análises térmicas, utilizando a técnica de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC); (g) liberação quantitativa de dióxido de carbono pelos microrganismos do solo, bactérias e fungos, na presença de glicose e sulfato de amônio em condições análogas àquelas estudadas por calorimetria; (h) estabelecer relações entre os vários dados obtidos.

3. Parte Experimental

3.1. Obtenção e Tratamento das Amostras de Solo

As amostras compostas de latossolo roxo (LR) foram coletadas no campus da Unicamp, em área parcialmente encoberta por arbustos e em outra área sob plantação de cana de açúcar, na região de Campinas, Distrito de Barão Geraldo. Estas foram coletadas de acordo com as normas estabelecidas.⁷⁴⁻⁷⁶

Com a finalidade de fazer comparações, foram obtidas amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo sob vegetação de “cerrado” (SC), na região de Rio Claro, cujas amostras foram fornecidas pelo Departamento de Ecologia, Instituto de Biociências, da Unesp.

As amostras foram coletadas em profundidades de 0 a 15 cm, retirando-se uma fina camada da superfície. As amostras foram secas ao ar durante três meses e peneiradas com malha de 2,0 mm para caracterização [pH, matéria orgânica (MO), capacidade de troca de cátions (CTC), acidez total ($H^+ + Al^{3+}$) e “bases trocáveis”(\bar{S})]. As três últimas análises do solo foram realizadas pelo Instituto Agronômico de Campinas, na Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas. As amostras foram também peneiradas com malha de 0,149 mm (100 mesh) para estudos de troca iônica, calorimetria, análise térmica (TG e DSC) e liberação de dióxido de carbono.

As amostras compostas sob plantação de cana de açúcar receberam as seguintes abreviações: amostra de latossolo roxo de cana de açúcar que sofreu queimada após o plantio da cultura de 0 a 2 cm

(LRCQ-0), de 2 a 5 cm (LRCQ-5) e sem queimar de 0 a 2 cm (LRCSQ) de profundidade.

3.2. Reagentes

Nos experimentos calorimétricos foram utilizados os seguintes reagentes: glicose anidra (Hoescht do Brasil), sulfato de amônio (J.T.Baker), dicromato de potássio (Quimis) e sulfato ferroso amoniacal (Vetec).

Os herbicidas paraquat (dicloreto de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridínio) e diquat (dibrometo de 1,1'-etileno-4,4'-bipiridínio) foram obtidos da fábrica ICI de Paulínia, em solução aquosa de 380 g/dm³ e 200 g/dm³ respectivamente. O fosfamidon (2-cloro-2-dietilcarboil-1-metilvinila) foi fornecido em solução aquosa de 90,4% pela Rhodia.

No processo de troca iônica os reagentes utilizados foram: Pb(NO₃)₂ (Carlo Erba), CdCl₂ (Carlo Erba), ZnCl₂ (Carlo Erba), HgCl₂ (J.H.Baker), CuCl₂ (Vetec), CaCl₂ (Química Moderna), NaCl (Química Moderna), EDTA (Merck), NaOH (Nuclear), HCl (Merck) e HNO₃ (MERCK).

Na respirometria foram usados proteose peptona (Merck), Mg(SO₄)₂ (Ecibra), K₂HPO₄ (Química Moderna) e glicerol (Merck)

Nas curvas termogravimétricas utilizou-se o ácido húmico comercial da Aldrich (AHA).

3.3. Determinação do Material Orgânico

Nesta etapa, o conteúdo de material orgânico do solo foi determinado por titulação de dicromato de potássio com sulfato ferroso amoniacal em solução acidificada com ácido sulfúrico e bórico, usando como indicador a difenilamina. O ácido sulfúrico agiu neste caso como catalisador da reação para digestão do solo e o ácido bórico foi adicionado ao meio para diminuir o potencial formal do sistema férrico/ferroso, trazendo o potencial do ponto de equivalência para coincidir com o do indicador.⁷⁴⁻⁷⁷

3.4. Determinação da Umidade

Esta parte experimental foi realizada determinando-se a perda de água do material, até massa constante, após aquecimento em estufa de 378 a 383 K, durante oito horas.⁷⁴⁻⁷⁷

3.5. Medidas de pH

As medidas foram realizadas no instrumento (Digimed), sendo que o aparelho foi sempre calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0 a 298 K, antes de quaisquer determinações.

A determinação do pH do solo deu-se em solução aquosa e solução de CaCl_2 na proporção de 1:2,5.⁷⁴⁻⁷⁷

3.6. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions

A capacidade de troca de cátions (CTC) evidencia a habilidade do solo de reter e trocar íons positivamente carregados na superfície coloidal do mesmo, sendo uma importante propriedade físico-química do sistema.

Sua determinação ocorre, saturando o solo com um cátion índice, que é posteriormente deslocado e determinado, ou somando-se as bases trocáveis com a acidez extraída por uma solução tamponada a pH 7,0 ou a acidez potencial.

Sua medida ocorre com a percolação de 25,00 cm³ de solução de acetato de cálcio 1,0 mol/dm³ em pH 7,0 em coluna contendo 1,0 g de solo. Esta etapa foi realizada pelo Instituto Agronômico de Campinas na Seção de Fertilidade dos Solos.⁷⁴⁻⁷⁷

3.7. Determinação da Acidez Potencial ($H^+ + Al^{3+}$)

A acidez potencial, titulável, ou hidrolítica é medida pela quantidade de base forte necessária para elevar o pH a determinado valor, comumente 7,0, ao sistema. A acidez potencial revela a acidez total presente entre o nível inicial (pH do solo) e final (pH 7,0).

Suas medidas são feitas pesando-se 5,0 g de solo em frasco de Erlenmeyer de vidro de 250 cm³, que sofre adição de 100 cm³ de solução de acetato de cálcio 1,0 mol/dm³ a pH 7,0. Agita-se mecanicamente por dez minutos e deixa-se decantar por 16 h. Filtra-se, adiciona-se algumas gotas de fenolftaleína a 3,0 % e titula-se com

solução de NaOH $0,1 \text{ mol/dm}^3$, até coloração rosa persistente. Esta etapa foi realizada pelo Instituto Agronômico de Campinas na Seção de Fertilidade do Solo.⁷⁴⁻⁷⁷

3.8. Extração de Ácido Húmico

O ácido húmico foi extraído de latossolo roxo (AHSR) e também de solo sob cerrado (AHSC) para medidas de análise térmica (TG e DSC) e comparados com ácido húmico comercial da Aldrich (AHA). Estes foram extraídos com NaOH $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$, lavado com água destilada e centrifugado em 3000 rpm. O sobrenadante foi acidificado com solução de HCl $6,0 \text{ mol/dm}^3$. O precipitado foi centrifugado em 3000 rpm e lavado com solução de HCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. O procedimento acima foi repetido várias vezes, sendo que o produto final foi liofilizado e seco a temperatura do “freezer”.⁷⁷

A partir de todo procedimento acima, os experimentos foram realizados para o processo de troca iônica, calorimetria, análise térmica e liberação de dióxido de carbono.

3.9. Troca Iônica

Os estudos de troca iônica foram efetuados com os sais $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 , ZnCl_2 , HgCl_2 , CuCl_2 , CaCl_2 e NaCl , sendo que amostras para troca foram agitadas em banho (Tecnal), com movimento orbital da solução, contendo íons em contato com o material de troca em banho na temperatura controlada com variação de $\pm 1,0 \times 10^{-1}^\circ\text{C}$. As soluções estoques dos íons adicionados em água desionizada foram preparadas nas concentrações de: 0,20 a 19,3 (Pb), 0,20 a 97,6 (Cu), 0,20 a 31,1 (Cd), 0,20 a 21,0 (Hg), 0,20 a 274,0 (Na), 0,20 a 24,9 (Ca) e 0,20 a 15,3 (Zn) mmol/dm^3 , que foram padronizadas com Edta^{78} $1,0 \times 10^{-2}$ mol/dm^3 , e utilizadas no processo de troca iônica em sistema de batelada em várias temperaturas. Para essa operação, alíquotas dessas soluções foram colocadas em contato com massa conhecida de solo, aproximadamente 0,25 g em frasco de Erlenmeyer de vidro, cujo volume final da solução foi $25,00 \text{ cm}^3$ sendo que após 2 h a agitação foi interrompida. A solução do sobrenadante em equilíbrio com a superfície foi separada em centrífuga (Sed-30) durante 10 minutos em 2000 rpm. Essas alíquotas contendo os íons foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica⁷⁹ no aparelho Perkin-Elmer 5000 - Atomic Burner Control para M^{n+} (comprimento de onda em nm): Pb (217,2), Cu (324,8), Cd (228,8), Zn (213,9), Hg (253,3), Ca (422,7). O sódio foi determinado por fotometria de chama após determinar os padrões através da curva de calibração. Nas determinações com o espectrômetro de absorção atômica foi feita a leitura direta a partir dos padrões do íon analisado. A faixa de linearidade dos íons estudados foram: Pb (0 a 20), Cu (0 a 5), Cd (0 a 2), Zn (0 a 1), Hg (0 a 300), Ca (0 a 5) e Na (0 a 10) $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, sendo que 1,0

$\mu\text{g}/\text{cm}^3$ equivale a $1,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ e corresponde a $1,0 \text{ ppm}$.⁷⁹ Após a retirada do sobrenadante foi medido o pH final da solução, com aparelho (Digimed) calibrado antes das medidas com solução tamponada em pH = 7,00 e 4,00. Em etapa anterior a estes experimentos foram realizados estudos comparativos de troca iônica em LR e SC. Adotou-se o procedimento descrito acima, porém a agitação foi mecânica com frasco de vidro do tipo “L” em 1,0 g do material a $298 \pm 1\text{K}$. Os íons estudados derivaram de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 , ZnCl_2 e HgCl_2 , na faixa de concentração estudada acima, de acordo com cada íon. Além disso, na seqüência foram realizados experimentos de cinética e de dessorção em LR envolvendo a saturação do mesmo com íons cálcio. Nesses casos, amostras de 1,00 g de solo receberam $25,00 \text{ cm}^3$ de solução padronizada de CaCl_2 na concentração de 6,32 e $11,42 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ para a cinética de adsorção e $11,42 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ para a saturação da superfície com posterior dessorção, todas em banho termostático com agitação orbital, como descrito acima. Após separação do sobrenadante, no processo de dessorção em superfície, adicionou-se $25,00 \text{ cm}^3$ de HNO_3 $2,45 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ ou $7,94 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ e este sistema foi agitado por 2 h. Foram também realizados experimentos saturando-se a superfície com CaCl_2 e trocando-a posteriormente com chumbo, nas mesmas concentrações citadas acima.

O estudo cinético foi realizado com o íon chumbo na forma $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em LR e SC, retirando-se alíquotas em intervalos consecutivos de 15 minutos. Estabeleceu-se um tempo de 2 h para saturação máxima das superfícies trocadoras catiônicas, cujo estudo requereu a determinação da isoterma com variação do tempo.

A partir dos resultados, calculamos a quantidade de íon adsorvido na superfície do solo, N_f , mol por grama de sólido, segundo a seguinte expressão:

$$N_f = (C_a - C_e)V/m = C/m \quad (55)$$

C_a é a concentração de íon adicionado, mol/dm³, C_e , a concentração de íon no equilíbrio, mol/dm³, C , a quantidade do íon no solo, mol, V é o volume total da solução, dm³ e m a massa do solo, g. Assim, o comportamento da adsorção do íon na superfície trocadora pode ser verificado através da curva de adsorção segundo o gráfico N_f versus C_e .

3.9.1. Coeficiente de Distribuição

Os coeficientes de distribuição, K_d , foram calculados da eq.(56):

$$K_d = (I - F) V/F m \quad (56)$$

onde I é a massa adicionada do íon, mg, F é a massa do íon no equilíbrio, mg e V o volume final da solução, cm³ e m a massa do trocador, mg.

A partir dos resultados de K_d e pH final da solução foi calculada a possível carga (α) do íon trocado na superfície, e a porcentagem de íons hidrogênios trocáveis, a partir do gráfico log K_d

versus $\log NT$, sendo que NT a normalidade total, sendo dada pela expressão:

$$NT = [H^+] + 2 [M^{n+}] \quad (57)$$

3.10. Calorimetria

Nos processos biológicos o meio reacional é essencial, não somente como fonte de energia, mas também, como fonte de matéria prima. Nesse contexto, a grande maioria dos sistemas biológicos são incapazes de resistir a variações no ambiente em que se encontram, como por exemplo, na temperatura, corrente elétrica ou condições ácidas e básicas. Além disso, as células biológicas são isotérmicas, ou seja, em qualquer tempo em todas as partes das células não existem diferenças de temperaturas. Nesse sentido os calorímetros surgiram como instrumentos capazes de adaptar princípios e tecnologia para estudar a atividade e comportamento de microrganismos sem alterar seu ambiente natural.⁸⁰⁻⁹⁴

3.10.1. Princípio e Funcionamento do Aparelho

Os calorímetros de condução de calor ou isotérmicos são instrumentos capazes de determinar a variação de entalpia de um sistema. De um modo geral, eles têm sido utilizados para estimar a

atividade enzimática, concentração de substrato, estudos cinéticos de reações e estudos termodinâmicos da atividade metabólica de microrganismos. Os microcalorímetros possuem a propriedade de determinar variações de efeitos térmicos da ordem de microwatts em pequenas quantidades (mg) das amostras. As medidas são diretas e não destrutivas e o efeito térmico é medido pelas termopilhas, constituídas de elementos “Peltier”, que atuam como sensores, que funcionam segundo o princípio de “Seebeck” na conversão do efeito térmico em voltagem. Esse posteriormente será amplificado e registrado. Desta maneira, os valores da potência térmica são determinados e analisados.

3.10.2. Instrumentação

O instrumento utilizado foi o calorímetro isotérmico do tipo LKB 2277 - Monitor de Atividade Térmica. De maneira geral tem sido aplicado com a finalidade de quantificar as transformações, envolvendo parâmetros termodinâmicos e estudos cinéticos. A combinação destas áreas resulta no conhecimento da dinâmica e mecanismos do processo biológico.

O sistema calorimétrico possui um controle preciso das condições isotérmicas no banho termostatizado e a detecção dos eventos térmicos pelo sistema de medidas.⁹⁵ O diagrama do aparelho tem sido mostrado em estudos anteriores desenvolvidos na área de calorimetria e encontra-se nesta tese na figura 4.

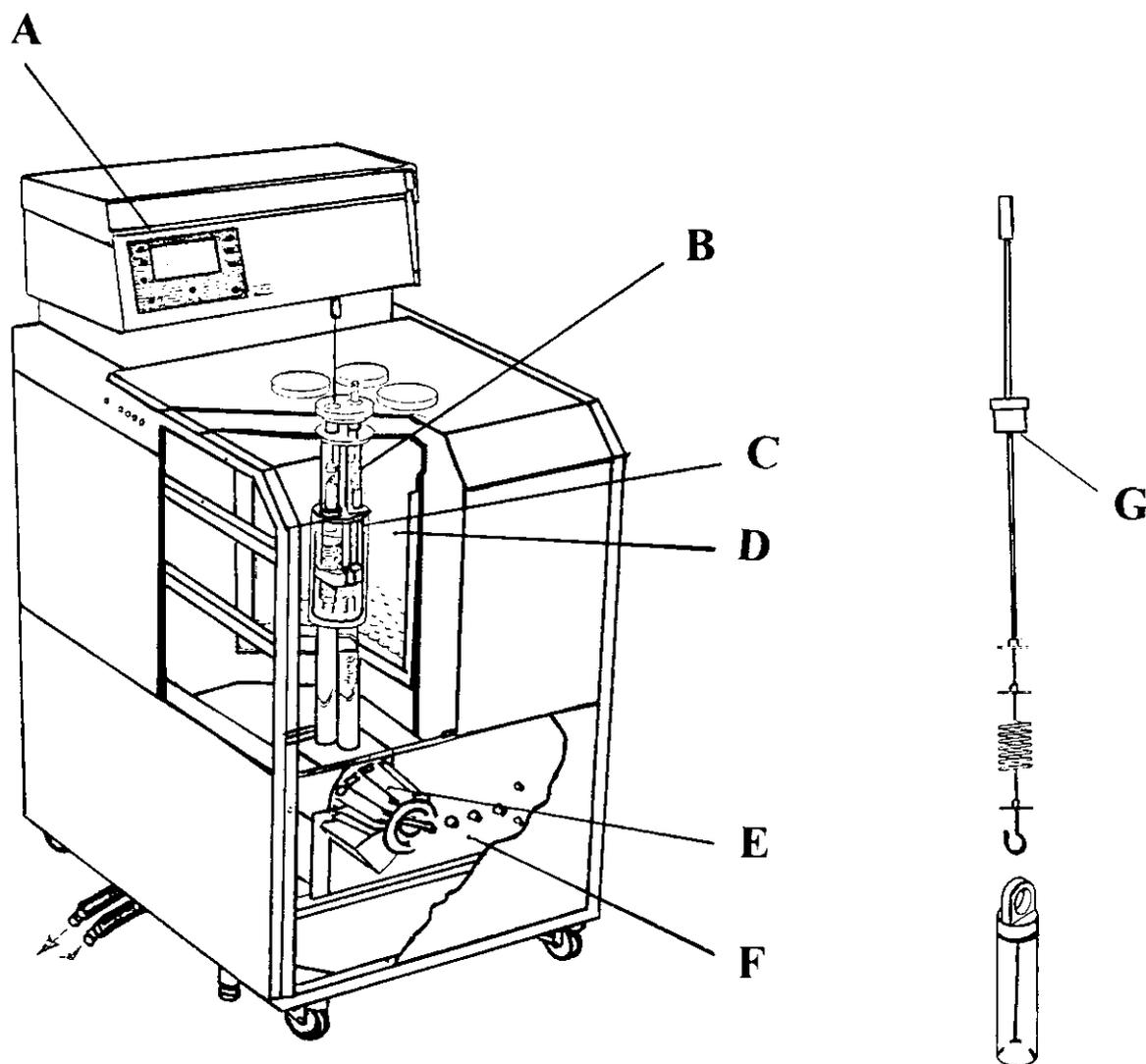


Figura 4 - Calorímetro isotérmico de condução de calor do tipo LKB 2277 sendo: (A) voltímetro digital, (B) trocador de calor (C) cilindro de medidas (D) banho de água termostatizada (E) motor (F) regulador de temperatura e (G) haste com ampola calorimétrica.

3.10.3. Célula de Titulação

Foram realizados experimentos envolvendo titulação calorimétrica em latossolo roxo e íons adicionados em solução. A célula de titulação utilizada foi tipo LKB 2277-402. Nesta controla-se a adição dos reagentes em solução aquosa contendo a superfície trocadora. A célula de titulação foi apresentada em estudos anteriores ⁹⁶ e está apresentada nesta tese na figura 5.

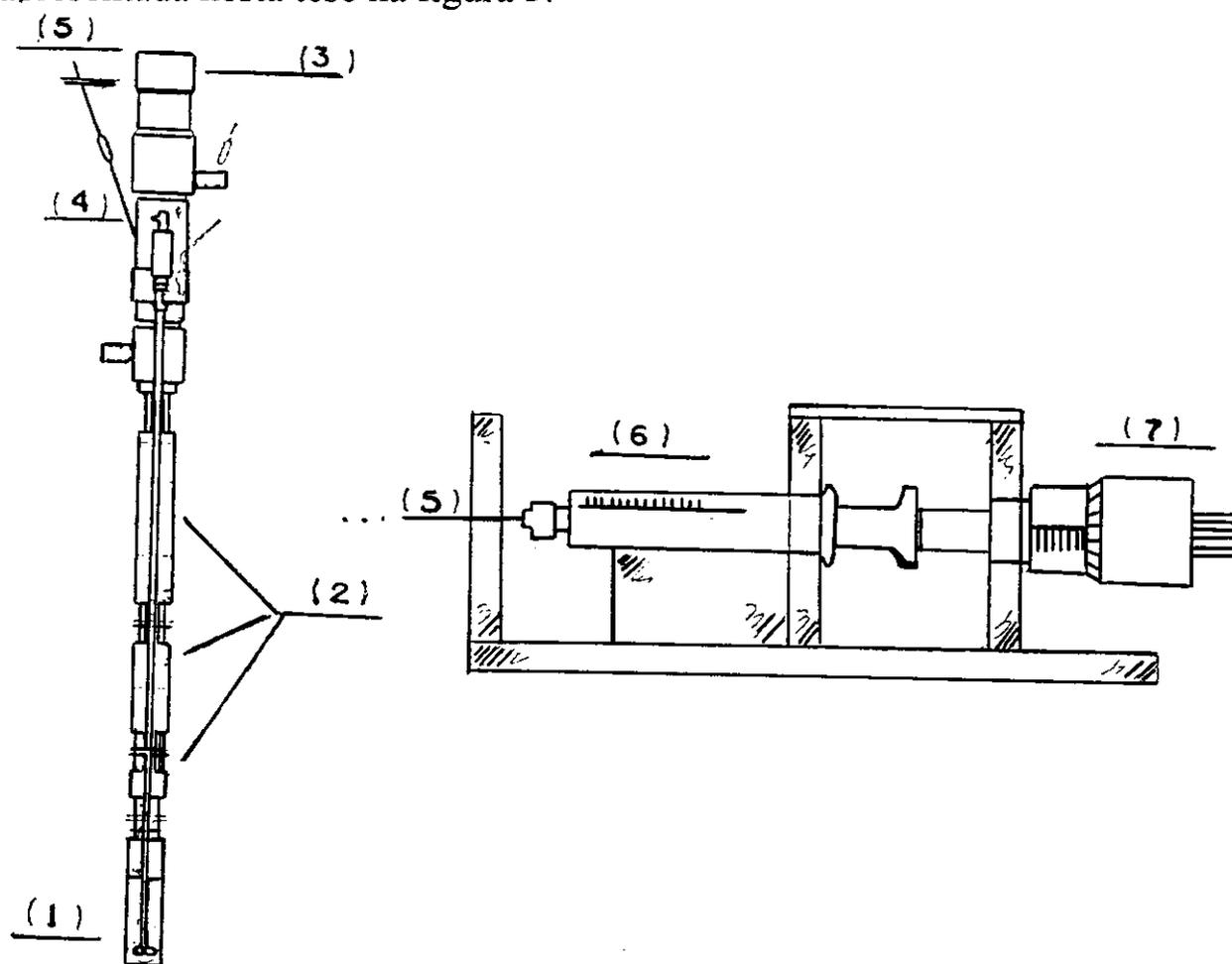


Figura 5 - Representação da célula de titulação calorimétrica do tipo LKB 2277-401 com (1) ampola de capacidade máxima de $3,5 \text{ cm}^3$, (2) trocadores de calor, (3) motor removível, (4) tubo de titulação, (5) capilar de titulação, (6) microseringa ($8 \mu \text{ dm}^3 / 50$ divisões).e (7) parafuso da microseringa.

3.10.4. Calibração em Calorimetria

Os calorímetros isotérmicos com termopilhas podem ser calibrados pelo fornecimento de energia elétrica da resistência de calibração para o vaso reacional (ampola). Um dos problemas é a posição da resistência no cilindro de medidas.

Várias vezes, o principal fator limitante na precisão da técnica calorimétrica não é a medida propriamente dita, mas a calibração química, ou seja, as medidas químicas, onde é necessária a caracterização exata e precisa do estado inicial (pureza dos reagentes) e do estado final (composição da mistura final). Deste modo, muitas calibrações são realizadas com padrões químicos. A escolha das substâncias empregadas em calorimetria e as reações químicas são feitas de acordo com critérios já estabelecidos.⁹⁷ Nas reações em sistemas biológicos, onde a transferência de calor é lenta, como o estudado aqui, não existem reações químicas pré determinadas para o processo de calibração química, sendo que o único método conhecido é o da radioatividade. No nosso caso adotamos apenas a calibração elétrica do tipo estática para controle e comparações em nosso sistema.

Nesta parte experimental é importante que a linha base esteja bem estabelecida, ou seja, é necessário que esteja estável e não ocorram modificações em seu valor durante as medidas de reação. Todavia, em calorímetros de condução de fluxo de calor com sensores de termopilhas é comum ocorrer um pequeno deslocamento da linha base, com a introdução ou manipulação da ampola calorimétrica. A origem de tais efeitos não é bem estabelecida, porém uma das explicações é

decorrente de efeitos de relaxação nas termopilhas ou outras partes do instrumento, por exemplo, anéis que vedam a ampola. Assim, testes freqüentes de reprodutibilidade devem ser feitos para eliminar incertezas nos cálculos da potência térmica, sendo que a linha base limita a precisão dos experimentos em valores menores do que $10 \mu\text{W}$. Desse modo, não se deve trabalhar com processos de quebra de ampolas e aberturas de válvulas, devido à baixa reprodutibilidade dessas operações.⁹⁸ No nosso caso as calibrações e os experimentos com as amostras foram realizados em sensibilidade de 0,30 e 1,0 W/V do registrador, com erro menor do que 1% no deslocamento da linha base.

3.10.5. Experimentos de Calorimetria de Batelada

As operações foram realizadas adicionando-se em cada ampola de aço 1,50 g de LR em $0,80 \text{ cm}^3$ de solução aquosa contendo glicose e sulfato de amônio na proporção de 1:1 para as amostras e somente 1,50 g de solo e água destilada para a referência.⁸⁵ A mesma recebeu agitação e posteriormente foi colocada na célula calorimétrica. Estas foram abaixadas lentamente até que a célula atingisse o ponto de medida, o que demorou por volta de 1,0 h, permanecendo em posições de equilíbrio intermediárias. Este procedimento foi adotado a fim de permitir termostatização completa das ampolas e diminuir efeitos térmicos provocados pela troca do ar, ocasionado pela corrente de convecção no canal calorimétrico da célula de medidas.

Os experimentos envolvendo o estudo da variação da massa de glicose foram feitos em ampolas (Fig. 4) contendo x mg de

glicose e x mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sendo que $x = 2,0; 4,0; 6,0$ e $10,0$ mg de nutrientes. Neste caso, “nutrientes” correspondem a glicose e sulfato de amônio.

Após essa etapa foram realizados estudos da degradação da glicose na presença de aditivos orgânicos. Os aditivos utilizados foram o paraquat (dicloreto de 1,1'-dimetil'4,4'-bipiridínio), diquat (dibrometo de 1,1'-etileno-4,4'-bipiridínio) e fosfamidon (2-cloro-2-dietilcarboil-1-metilvinila). Nesta seqüência de experimentos foram colocados em ampola de aço com 1,50 g de solo em 6,0 mg de nutrientes, quantidades variáveis, Y , do composto orgânico, sendo $Y = 1,0; 2,0; 3,0$ e $4,0$ mg para o paraquat; $Y = 1,3; 6,7$ e $8,0$ mg para o diquat e $Y = 1,2; 2,3; 3,5; 4,7$ e $5,8$ mg para o fosfamidon.

Para investigar o comportamento dos microrganismos presentes no solo na degradação completa da glicose foram isolados os microrganismos que se encontram em maior abundância nesse ambiente, no caso, bactérias e fungos aeróbios. O desenvolvimento destes foi feito em meio de cultura apropriado pelo Instituto Agrônomo de Campinas na Seção de Microbiologia do Solo. Foram desenvolvidas bactérias em extrato de solo, cuja composição é a seguinte: suspensão de $1,0 \text{ dm}^3$ de solo em água em 20,0 g de glicose e também em meio de cultura de B de King, com a seguinte composição: quantidades de 1:1 de proteose, peptona, $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$, K_2HPO_4 e glicerol. Os fungos em BDA, ou seja, em 200,0 g de batata/ $1,0 \text{ dm}^3$ de água destilada esterilizada, 20,0 g de glicose e 20,0 g de agar (algas). A partir disto, os microrganismos foram inoculados em ampolas calorimétricas previamente autoclavadas a 120°C durante 20 minutos, contendo 1,50 g de LR e 6,0 mg de nutrientes. Na primeira etapa, as espécies de bactérias e fungos foram inoculadas

separadamente para cada experimento; na segunda etapa foram inoculadas simultaneamente as duas espécies de bactérias e na última etapa foram inoculados os fungos separadamente, sendo que em todos os casos, esse procedimento deu-se em 1,50 g de LR esterilizado. Todos os experimentos foram feitos em duplicatas, sendo que as culturas de bactérias e fungos foram desenvolvidas de 2 a 4 dias antes de serem introduzidas nas ampolas calorimétricas. Estas permaneceram em incubadoras para DBO (Eletrolab - 100) em 308K.

3.10.6. Experimentos de Titulação Calorimétrica

Nestes experimentos foram utilizadas células de perfusão, nas quais é possível fazer alterações na agitação mecânica, adição e remoção da amostra e trocas gasosas. Neste caso, determinamos os seguintes parâmetros experimentais: velocidade no registrador de 2,0 mm/min, diferença de potencial no registrador de 1,0 V, massa de LR de 10,25 mg, volume da solução aquosa no vaso calorimétrico de 2,0 cm³, velocidade do agitador de 90 rpm, sensibilidade térmica 0,3 W/V do registrador e concentração do íon chumbo adicionado à solução aquosa de 4,53 10⁻² mol/dm³. Em cada ampola de aço revestida de teflon contendo LR inseriu-se a célula no cilindro de medidas onde foi termostatizada pelos trocadores de calor. Um pequeno motor removível adaptado na parte superior da célula permitiu agitação contínua no sistema. O tubo de titulação foi conectado ao interior da célula pelas cânulas que permitem inserir um capilar no interior da ampola. Neste sistema foram adicionadas alíquotas de 16 µcm³ de solução aquosa de

chumbo com microsseringa (Hamilton), com capacidade para 1,000 cm³ e de parafuso micrométrico até saturação da superfície.⁹⁶ A figura 5 apresentada anteriormente neste capítulo, mostra o esquema deste experimento. Estes foram feitos em duplicata.

A equação empírica utilizada no cálculo do número de moles do soluto na solução aquosa é dada por:

$$\alpha n_{\text{soluto}}^2 + (m - n\alpha + \beta V)n_{\text{soluto}} - \beta Vn_i = 0 \quad (58)$$

sendo que α é o coeficiente angular da curva de linearização da equação modificada de Langmuir, g/mol; β é o coeficiente linear desta mesma reta, m a massa da superfície trocadora, g/cm³; V o volume total da solução, cm³ e n_i o número de moles do soluto adicionado à solução em cada etapa.

3.11. Análise Térmica

As curvas de análises térmicas foram obtidas por meio de medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Essas foram realizadas em sistema DuPont modelo 9900, em intervalo de temperatura compreendido entre 0 a 600°C e 0 a 950°C, respectivamente. As amostras de ácido húmico, latossolo roxo e solo de cerrado foram pesadas em placas de alumínio, e a velocidade de aquecimento foi de 10°C min⁻¹, sob fluxo de argônio ou ar sintético. No DSC o índio foi utilizado como substância referência.

3.12. Medidas de Respirometria

Os experimentos de liberação de dióxido de carbono (CO_2) do solo⁹⁹ foram realizados em vários frascos de vidro vedados com parafina sendo que cada um deles continha: cadinho de porcelana com 10,0 g de LR em 5,3 cm^3 de solução de concentração de 1,1257 g/dm^3 de glicose e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (amostra) e frasco de 50 cm^3 de Erlenmeyer de vidro com 10 cm^3 com diferentes soluções de NaOH: 0,10; 0,20; 0,50 e 1,0 mol/dm^3 . Simultaneamente foram realizados experimentos com apenas as soluções de NaOH (branco) e outro contendo 10,0 g de LR com 5,3 cm^3 de água (referência). Com isto foi determinada a concentração de NaOH $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}/\text{dm}^3$ para acompanhamento da liberação de CO_2 do sistema.

Após esta etapa, foi realizada a seqüência de experimentos com diferentes cadinhos de porcelanas onde foram colocados os seguintes sistemas: amostra; amostra com solo esterilizado e 1ª bactéria; amostra com solo esterilizado e 2ª bactéria; amostra com solo esterilizado com a mistura da 1ª e 2ª bactérias, amostra com solo esterilizado e 1º fungo e amostra com solo esterilizado e 2º fungo. Separadamente foram realizados experimentos como descritos acima para o branco e a referência.

A partir de montado os experimentos, foi feito o acompanhamento da atividade microbiana pela liberação de dióxido de carbono até um período de 36 dias.

Neste caso, para cada medida, na solução de NaOH 0,1 mol/dm^3 adicionou-se a solução de BaCl_2 , fenolftaleína e titulou-se com

solução de HCl $1,0 \times 10^{-1}$ mol/dm³. Após as titulações, são colocados outros frascos de erlenmeyers contendo 10,00 cm³ de solução de 0,1 mol/dm³ de NaOH e fechado o recipiente com parafina para realização das novas medidas após um certo período de tempo. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas. O esquema representativo de um dos experimentos é mostrado na figura 6.

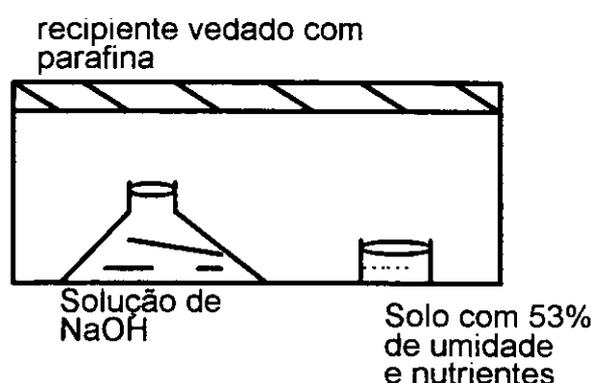


Figura 6 - Esquema representativo na determinação da quantidade de dióxido de carbono liberado de amostras de latossolo roxo.

3.13. Determinação da Área Superficial

A área superficial do LR foi determinada pelo método de "BET" cujo princípio se baseia na adsorção de gases na superfície.⁷⁷

3.14. Determinação do Número de Microrganismos

O número de bactérias e fungos foi determinado pela contagem em placas de petri após crescimento dos mesmos em meio de cultura de extrato de solo, B de King ou BDA. Esta ocorreu a partir da diluição em 10^{-5} da solução inicial do solo, preparada com 1,0 g de LR e 9,0 cm³ de água. Este procedimento foi realizado no Instituto Agrônomo de Campinas na Seção de Microbiologia do Solo.⁷⁷

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No amplo, complexo e diversificado domínio das ciências agronômicas, a pedologia assumiu indiscutível importância neste século. O acentuado progresso das ciências básicas trouxe novos e fundamentais conhecimentos que permitiram, em poucos anos, estender e aprofundar extraordinariamente o estudo científico do solo. Por outro lado, da utilização das técnicas que derivam desse estudo para obter o máximo proveito dos solos cultiváveis depende, em larga escala, o atendimento da crescente demanda de alimentos e de matéria prima que se observa em todo mundo.⁶¹

Como é de conhecimento, os solos são considerados um conjunto de minerais em íntima coexistência e em contato próximos uns com os outros. Neste contexto, a fração argila com tamanho de partículas menores do que 0,002 mm dos solos é composta essencialmente de (a) silicatos hidratados de alumínio, cristalinos e amorfos, como por exemplo, os argilo-minerais e alofanas; (b) óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e titânio. A ocorrência desses compostos não se restringe unicamente à fração argila. Eles podem ser encontrados também nas frações superiores, maiores do que 0,002 mm.²

Deste modo, podemos discutir uma grande variedade de reações químicas que podem ser agrupadas dentro do processo de troca iônica/adsorção nos solos, entre elas as seguintes: (a) hidrólise - condição em que os silicatos se decompõem. Neste processo ocorre uma reação entre os íons hidrogênio e hidroxilas da água, com os elementos

da rocha mineral. Como se sabe, a água é um poderoso reagente químico, com ampla capacidade em fornecer os mencionados íons. As hidroxilas se associam aos cátions metálicos e se concentram nos oceanos, provocando uma condição alcalina ao meio. Os íons H^+ se combinam com os silicatos de alumínio hidratados, dando origem aos argilo-minerais, que são pouco solúveis e somente se dissociam ligeiramente em ácidos fracos; (b) oxidação - é o processo da reação química que envolve perda de elétrons. Qualquer elemento da rocha sob determinadas condições, como por exemplo o ferro, ou manganês, que ao se combinarem com o oxigênio, podem ser oxidados. A pirita, FeS_2 se oxida, formando o óxido de ferro hidratado que é denominado goethita, $FeO(OH)$. O ferro metálico (Fe) se oxida para formar o sulfeto (FeS), que, por sua vez, também se oxida, formando o mineral pirita; (c) carbonatação - é a combinação dos íons carbonatos, CO_3^{2-} , ou dos íons bicarbonatos, HCO_3^- , com o cálcio, magnésio e o ferro dos minerais, formando outros compostos. A água se combina com o gás carbônico para formar ácido carbônico, que reage com a dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], por exemplo, para formar bicarbonatos, relativamente solúveis, de cálcio e magnésio, o que possibilita a lixiviação desses cátions; (d) hidratação - consiste na combinação da água com certos compostos. A hidratação ocorre junto com processos de carbonatação, hidrólise e oxidação; (e) quelação - processo que consiste na retenção do íon, usualmente metálico, dentro de uma estrutura, em forma de anel, de um composto químico, que possui propriedade quelante (ou complexante). O íon retido fica impedido de se ligar, ou combinar com outras substâncias em solução. As substâncias quelantes são usualmente compostos orgânicos encontrados nos solos. Nesta direção, destaca-se o húmus que é

provavelmente o composto quelante mais freqüente nos solos. Em regiões de clima tropical, a ação dos quelantes se faz sentir com maior intensidade nos solos mal drenados, onde o ferro, depois de reduzido, é complexado e removido do perfil do solo; (f) queluviação - neste processo ocorre a decomposição de minerais seguido pela remoção de seus produtos por um quelante. Dessa maneira, o processo remove ferro e alumínio mais rapidamente do que o silício; (g) soluviação - que é um processo em que os minerais são solubilizados. A eluviação dos produtos de decomposição depende somente da presença da água circulante, como por exemplo, o alumínio e ferro na forma ferroso e férrico são menos solúveis do que outros constituintes minerais, logo tendem a se acumular.⁶¹

Como exposto acima, nota-se que existe uma grande participação dos cátions ao meio em que se encontram. Estes podem por vários mecanismos de reação química efetuar o processo de troca iônica ou adsorção.

4.1. Troca Iônica em Latossolo Roxo e Solo sob Cerrado

O estudo de troca iônica/adsorção em solos tropicais despertará por certo, grande interesse futuramente, pelo fato que é relativamente pouco investigado, quando comparado com solos temperados. Selecionamos para este estudo dois tipos de solos: latossolo roxo, LR, e solo sob vegetação de cerrado, SC. Deste modo, comparamos os resultados obtidos com aqueles desenvolvidos por Rawat e seus colaboradores, que desenvolveram os estudos em solos indianos.²⁰

Assim, no nosso caso, os dois tipos de solos possuem propriedades bem diferentes. Na tabela 1 podemos verificar as características dos solos tropicais estudados que são comparados com as dos solos indianos, estudados por Rawat e seus colaboradores.

Tabela 1 : Características químicas do latossolo roxo e solo sob cerrado, e solos indianos, denominados Aligarh (AG) e Haldighati (HT), coletados em profundidade (Pf) com pH, matéria orgânica (MO) e capacidade de troca de cátions (CTC).

Solo	Pf cm	pH	MO %	*CTC meq	K ⁺	Ca ²⁺ meq g ⁻¹	Mg ²⁺	Al ³⁺ +H ⁺
LR	0-15	5,2	3,3	9,2	0,23	4,1	1,1	3,8
SC	0-15	3,5	4,6	16,4	0,25	0,9	0,2	15,0
AG	0-30	9,3	0,4	5,8	-	-	-	-
HT	0-30	6,0	0,2	3,9	-	-	-	-

* as unidades de equivalente são dadas por 100 cm³ de volume da solução.

O valor de pH foi obtido na proporção de 1:2,5 em água e também em solução de CaCl₂ para os solos brasileiros. Deste modo podemos dizer que os dois primeiros são ácidos e os últimos básicos. Em

relação a matéria orgânica (MO) está claro que o LR e SC possuem elevado teor ($\geq 2,4$), enquanto AG e HT possuem baixo teor ($\leq 0,8$), segundo os critérios já estabelecidos.⁷⁵⁻⁷⁷

A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma propriedade importante para solos.¹⁰⁰ O LR e SC encontram-se na faixa de 9,2 a 16,4 meq refletindo boa atividade na suspensão em reter íons carregados positivamente na superfície. Porém, os solos indianos encontram-se na faixa de 3,9 a 5,8 meq, o que indica atividade média dos íons na solução. A capacidade de troca de cátions (CTC) é obtida a partir do somatório dos cátions K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e da acidez potencial ($Al^{3+} + H^+$). O baixo valor para acidez potencial no latossolo roxo reflete pequena diferença entre a acidez total presente no início da solução do solo e da solução final com ajuste do pH até 7,0. Isto demonstra que a correção a ser feita no pH do solo é pequena e que o teor de Al^{3+} medido nesta solução não aparece em níveis tóxicos. Deste modo podemos dizer que os solos brasileiros estudados são bem diferentes dos pesquisados pelos indianos.

Neste contexto, foram realizados os primeiros resultados obtidos nos experimentos envolvendo a cinética de troca/adsorção com os íons chumbo na superfície do LR e SC, como é ilustrado na figura 7.

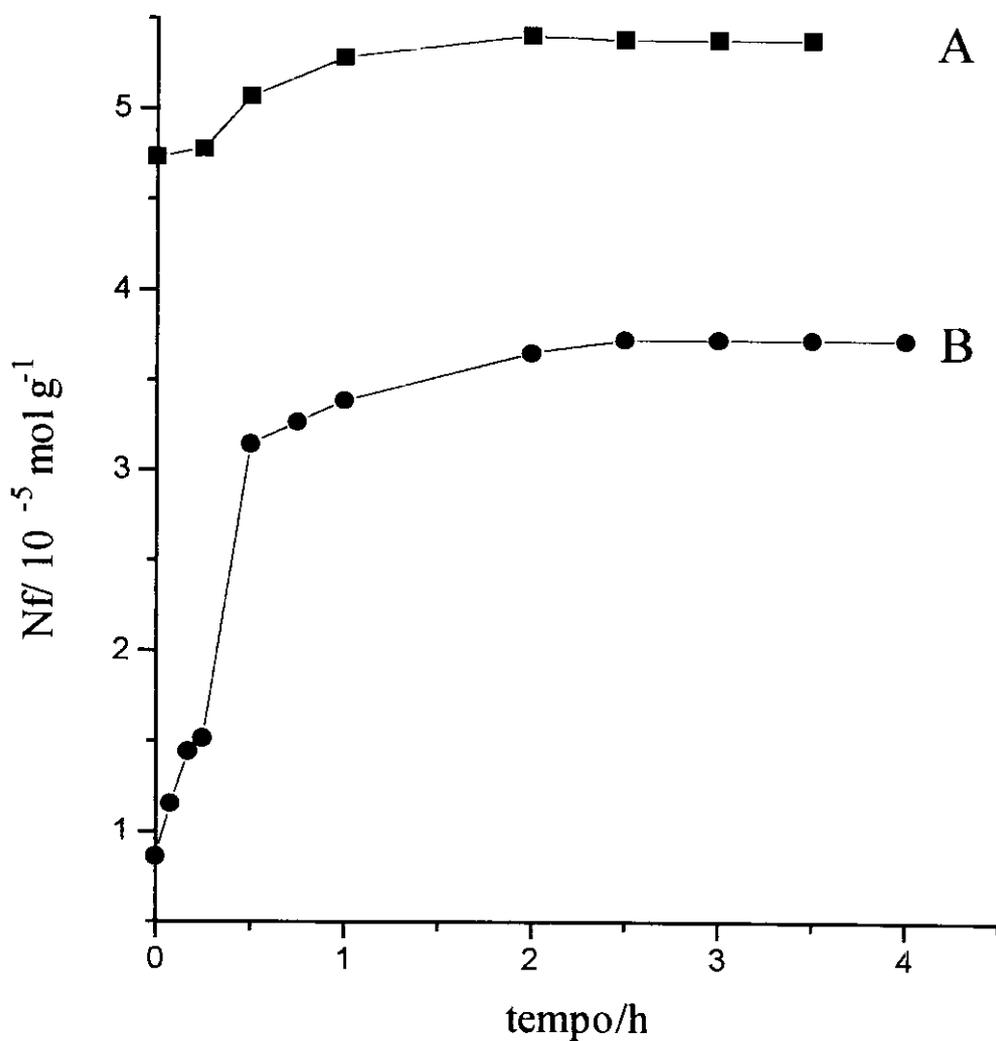


Figura 7- Processo de troca iônica/adsorção em função do tempo, para o sistema de batelada, envolvendo amostra contendo 1,00 g de latossolo roxo com 25,00 cm³ de solução de nitrato de chumbo na concentração de 473 mg/dm³, para a superfície de (A) LR e (B) SC com agitação orbital a 298K.

Assim, os resultados do estudo da cinética dos íons chumbo no processo de troca iônica/adsorção de LR e SC demonstraram que após 2,0 h de agitação ocorreu saturação máxima da superfície. Neste caso, após este período de tempo de agitação no sistema, N_f apresentou quantidade fixa na superfície trocadora catiônica para o LR e SC. O mecanismo químico pode ser explicado com rápida adsorção na superfície externa, seguido por processo lento na região entre as camadas de silicatos, do tipo argilas.²

A partir desta etapa, estudamos o processo de troca iônica nas superfícies trocadoras do LR e SC em concentrações diferentes do íon chumbo, cádmio, zinco e mercúrio adicionados em solução aquosa. Os resultados deste sistema para os íons chumbo é mostrado na figura 8.

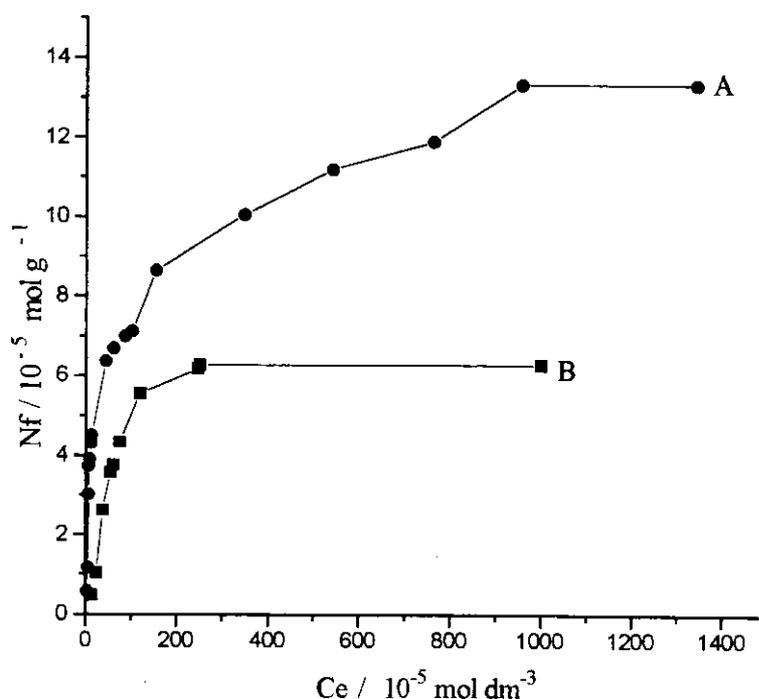


Figura 8 - Curvas de Adsorção obtidas pelo processo de batelada em superfície (A) LR e (B) SC com o íon chumbo.

Observamos na figura 8 que os resultados de adsorção dos íons chumbo em superfície de LR foram maiores do que o SC. Desta maneira, se compararmos estes resultados e os obtidos por Rawat e seus colaboradores,²⁰ podemos estabelecer a seguinte ordem de adsorção dos íons chumbo nas superfícies trocadoras catiônicas: LR > SC > AG > HT.

A seguir, analisando os dados da CTC mostrados na tabela 1 e das curvas de adsorção podemos dizer que, embora o SC tenha maior CTC em relação ao LR, a adsorção na superfície demonstrou ser maior para o LR. Este fato pode ser entendido por meio das características dos solos. No LR os resultados da CTC refletem grande quantidade de íons trocáveis cálcio e magnésio, enquanto que o SC reflete grande quantidade de íons alumínio trocáveis. Neste caso, podemos dizer que os íons chumbo tem maior preferência em trocar cátions cálcio e magnésio em relação aos cátions de alumínio. Tudo leva a crer que, este fato está diretamente associado ao teor de MO e pH do solo nos sítios disponíveis para troca.

Quanto aos resultados de troca iônica dos íons chumbo em solos indianos²⁰ existe coerência na CTC e MO, pois maiores valores de CTC e MO refletiram na maior adsorção na superfície.

Em todas as etapas do desenvolvimento do trabalho, para que se chegasse a resultados mais convincentes, sempre os sistemas eram preliminarmente estudados. Assim, foram realizados testes a fim de estabelecer os parâmetros experimentais a serem fixados. Deste modo, foi realizada adsorção em superfície de LR com chumbo, utilizando agitação manual tipo orbital com intervalos de 15 minutos ao longo de 2,0 h, o que deu $N_f = 7,0 \times 10^{-5}$ mol/g e com agitação mecânica em recipiente de vidro, de construção do tipo "L", em período contínuo por 2,0 h, obteve-

se $N_f = 7,1 \times 10^{-5}$ mol/g. Estes resultados obtidos foram próximos, não ocorrendo mudança significativa na adsorção máxima. Assim, para facilidade de trabalho foi escolhida agitação mecânica.

Após a decisão do tipo de agitação, estabeleceu-se o tempo de 2,0 e 6,0 h para estudar a adsorção em superfície. Neste caso, a agitação de 6,0 h provocou a saturação da superfície, com o resultado de $N_f = 6,0 \times 10^{-5}$ mol/g, próximo ao encontrado com a agitação de 2,0 h como mostrado anteriormente, fixando-se, assim, a agitação contínua do sistema em 2,0 h com agitador mecânico.

No SC alteramos o tamanho das partículas através de peneiragem. Este solo foi peneirado em 0,149 mm e 2,0 mm e assim, estudamos a influência deste parâmetro no processo de adsorção. Os resultados obtidos deram $N_f = 2,2 \times 10^{-5}$ mol/g para 2,0 mm e $N_f = 6,3 \times 10^{-5}$ mol/g para 0,149 mm. Deste modo, encontramos maior adsorção em 0,149 mm. Isto é coerente pois, neste caso, as partículas de solo são menores, possibilitando maior área de contato para troca entre os sítios ligantes na superfície e os íons em solução aquosa, favorecendo o processo de troca iônica.

Com o estabelecimento destas condições de trabalho, estendeu-se o estudo a outros cátions divalentes para os dois tipos de solos. Foram escolhidos os cátions cádmio, zinco e mercúrio, cujos resultados obtidos estão na tabela 2.

Tabela 2: Valores da constante de Langmuir (K_L), adsorção máxima (b), coeficiente de distribuição (K_d), coeficiente de correlação (cc) e concentração, utilizada no cálculo de K_d , (C_{Kd}) para o LR e SC para M^{n+} (Zn, Cd, Hg e Pb) a $298 \pm 1K$.

Solo	M^{2+}	$K_L \times 10^3$	b $mg\ g^{-1}$	K_d $cm^3\ g^{-1}$	C_{Kd} $\mu g\ cm^{-3}$
LR	Pb	$58,3 \pm 2,0$	$16,7 \pm 0,7$	$305,8 \pm 3,7$	$52,9 \pm 0,6$
LR	Cd	$13,4 \pm 1,0$	$8,5 \pm 0,3$	$25,0 \pm 0,3$	$20,0 \pm 0,2$
LR	Zn	$12,9 \pm 1,0$	$8,2 \pm 0,3$	$27,5 \pm 0,3$	$42,0 \pm 0,5$
LR	Hg	$21,0 \pm 1,0$	$5,0 \pm 0,2$	$83,3 \pm 1,0$	$52,0 \pm 0,6$
SC	Pb	$12,8 \pm 1,0$	$10,2 \pm 0,4$	$85,0 \pm 1,0$	$52,8 \pm 0,6$
SC	Cd	$12,4 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,1$	$25,0 \pm 0,3$	$20,0 \pm 0,2$
SC	Zn	$12,3 \pm 0,5$	$5,9 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,2$	$60,0 \pm 0,7$
SC	Hg	$3,6 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,3$	$160,7 \pm 1,9$	$52,0 \pm 0,6$

Os desvios apresentados na tabela 2 para as medidas de K_L e b estão na ordem de 4% e 1,2% para K_d e C_{Kd} , respectivamente. Estes valores foram obtidos considerando-se as diluições efetuadas e determinações das concentrações por absorção atômica.

Considerando os coeficientes de distribuição, K_d , podemos estabelecer a seguinte ordem de preferência da matriz pelos cátions no LR: $Pb > Hg > Zn \sim Cd$ e SC: $Hg > Pb > Cd > Zn$. Comparando os dois tipos de solos podemos estabelecer a ordem de adsorção $LR > SC$ para o chumbo e zinco, sendo praticamente idêntica

para o cádmio em ambos os solos e a ordem inversa é observada para o mercúrio. Desta maneira, podemos dizer que os cátions chumbo e zinco têm preferência pela matriz de LR, enquanto que o SC prefere o mercúrio. Na comparação entre os íons divalentes, o tamanho do raio iônico é um fator decisivo para troca iônica. O íon mais volumoso tem interação fraca com as moléculas de água na solução e deste modo é menor o grau de hidratação. Assim, a energia de troca aumenta. Esta energia é aquela necessária para que o íon seja transportado da solução para a superfície trocadora. Deste modo, espera-se que a capacidade de troca de cátions seja inversa ao raio iônico hidratado.¹⁹ No caso acima apresentado, este modelo é seguido para os cátions estudados, porém, o mercúrio é exceção. Talvez pelo fato de participar em ligações que sejam parcialmente covalentes.

Quanto aos valores da constante de equilíbrio do sistema, K_L , observamos que são maiores para o LR demonstrando maior interação entre o íon e a matriz trocadora. Em relação aos valores de b podemos estabelecer a seguinte ordem de adsorção máxima do cátion para cada tipo de solo: $Pb > Zn \sim Cd$ e $Pb > Zn > Cd$ para o LR e SC, respectivamente. O tipo de isoterma obtido em cada experimento e os parâmetros estudados estão relacionados na tabela 3.

Examinando os dados da tabela 3 podemos dizer que a agitação usada não mudou o tipo de isoterma, pois a isoterma tipo H é um caso especial da classificação do tipo L. O aumento no tempo de agitação de 2,0 para 6,0 h aumentou a interação do íon na superfície, pois a isoterma passou do tipo L para H.⁴⁸ Porém, neste último caso, o número de moles fixos, N_f , não foi alterado, como mostram os resultados anteriores.

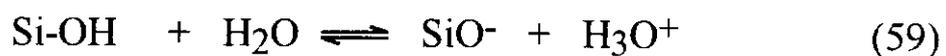
Tabela 3: Tipos de isotermas obtidas para o LR e SC em relação ao tipo de agitação (T_{ag}), tempo de agitação (T_{po}), malha de peneiragem (M_{al}) e cátions divalentes (M^{2+}).

Solo	T_{ag}	T_{po} h	M_{al}	M^{2+}	Isoterma
LR	manual	6,0	0,149	Pb	H
LR	manual	2,0	0,149	Pb	L
LR	“L”	2,0	0,149	Pb	L
SC	manual	2,0	2,0	Pb	H
SC	manual	2,0	0,149	Pb	L
SC	“L”	2,0	0,149	Pb	L
LR	“L”	2,0	0,149	Cd	L
SC	“L”	2,0	0,149	Cd	L
LR	“L”	2,0	0,149	Zn	L
SC	“L”	2,0	0,149	Zn	L
LR	“L”	2,0	0,149	Hg	L
SC	“L”	2,0	0,149	Hg	H

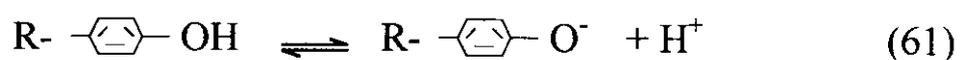
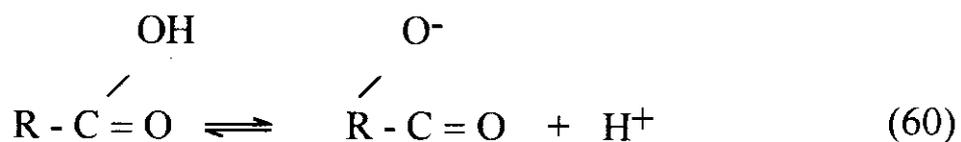
4.2. Troca Iônica com Variação de Temperatura

A grande maioria das reações que se processam no sistema solo-água-plantas são fenômenos de superfície que dependem da atividade das partículas existentes no solo. A capacidade de troca iônica nestes sistemas é possível devido à propriedade trocadora apresentada pelo solo. Isto acontece pois, ocorre formação de cargas eletronegativas na superfície, as quais são originadas dos minerais das argilas e da matéria orgânica decomposta. Neste caso ocorre substituição isomórfica dos íons na rede cristalina, rompimento de ligações nas arestas dos minerais das argilas e dissociação de íons hidrogênios da MONS. Estes últimos encontram-se dissociados na faixa do pH de 3,0 à 4,8 formando principalmente os agrupamentos carboxílicos, carbonílicos e fenólicos.²

Nos minerais das argilas ocorrem ionização de agrupamentos hidroxilas ligados ao silício, de camadas tetraédricas fraturadas, ou seja:



Na porção do solo constituída de matéria orgânica, a dissociação dos íons é dependente do pH, podendo ser representada na seguinte forma:



Os agrupamentos da matéria orgânica, na forma dissociada, estão apresentados no lado esquerdo das eqs (60) e (61) e por causa de suas propriedades são ácidos fracos. A medida que o pH aumenta ocorre dissociação dos íons hidrogênios, de modo que as cargas negativas ficam disponíveis para se ligarem aos cátions presentes na solução aquosa, aumentando a CTC da superfície. Estes cátions adsorvidos não permanecem estáticos em seu ponto de ligação na fase sólida, encontrando-se em contínua vibração e formando "esferas de atividade".⁶¹

Os mecanismos de adsorção em superfície heterogênea não são bem conhecidos devido às características das próprias superfícies. Deste modo, nossa proposta foi estudar também a influência da temperatura sobre o processo de troca iônica do sistema heterogêneo (LR) e os cátions divalentes (Cd, Pb, Cu, Zn, Hg, Ca) e monovalente Na.

É de conhecimento que o comportamento de um sistema de troca iônica/adsorção é determinado principalmente pelos grupos iônicos fixos na matriz, onde a natureza destes grupos afeta sua seletividade.⁵⁹ Deste modo, o sistema solo e íons de metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos será influenciado pela natureza dos íons adicionados no processo de troca e o comportamento pelo número e natureza dos sítios ligantes disponíveis. Neste processo, a matéria orgânica desempenha um papel importante nos mecanismos de adsorção do íon metálico. Assim, pode ocorrer troca de ligantes entre os grupos funcionais carboxílicos, hidroxílicos, fenólicos, entre outros da matéria orgânica e o íon metálico; complexação do íon e a matriz do solo; difusão, envolvendo compostos orgânicos fracamente adsorvidos ou

grupos ácidos dissociáveis da matéria orgânica e o íon metálico, entre outros.^{101, 103} Deste modo, foram estudadas as curvas de adsorção no sistema troca iônica/adsorção no solo em três ou quatro temperaturas. As curvas de adsorção em superfície foram obtidas a partir do número de moles fixos, N_f e concentração do sobrenadante, C_e . Estes resultados mostraram um perfeito ajuste ao modelo da equação modificada de Langmuir.

Além disso outros fatores influenciam o processo de troca iônica/adsorção de íons no solo. Esses estão relacionados com a solubilidade de íons metálicos, sendo que entre eles podemos citar o pH e conseqüente grau de hidrolização dos íons na solução.¹⁰⁴ É interessante lembrar que existe correlação entre a solubilidade e a disponibilidade desses metais para as plantas. Neste contexto, a matéria orgânica pode ser considerada como um fator importante na retenção de metais em determinados valores de pH, embora não tenha sido encontrado correlação entre eles para uma variedade de solos.¹⁰⁴ Deste modo é conveniente questionar o tipo de espécies hidrolizadas presentes no processo de adsorção para determinado valor de pH.

A partir do exposto, vamos apresentar os resultados da adsorção dos íons, tomando como ilustração o chumbo em superfície de LR em quatro temperaturas, que são mostrados na figura 9.

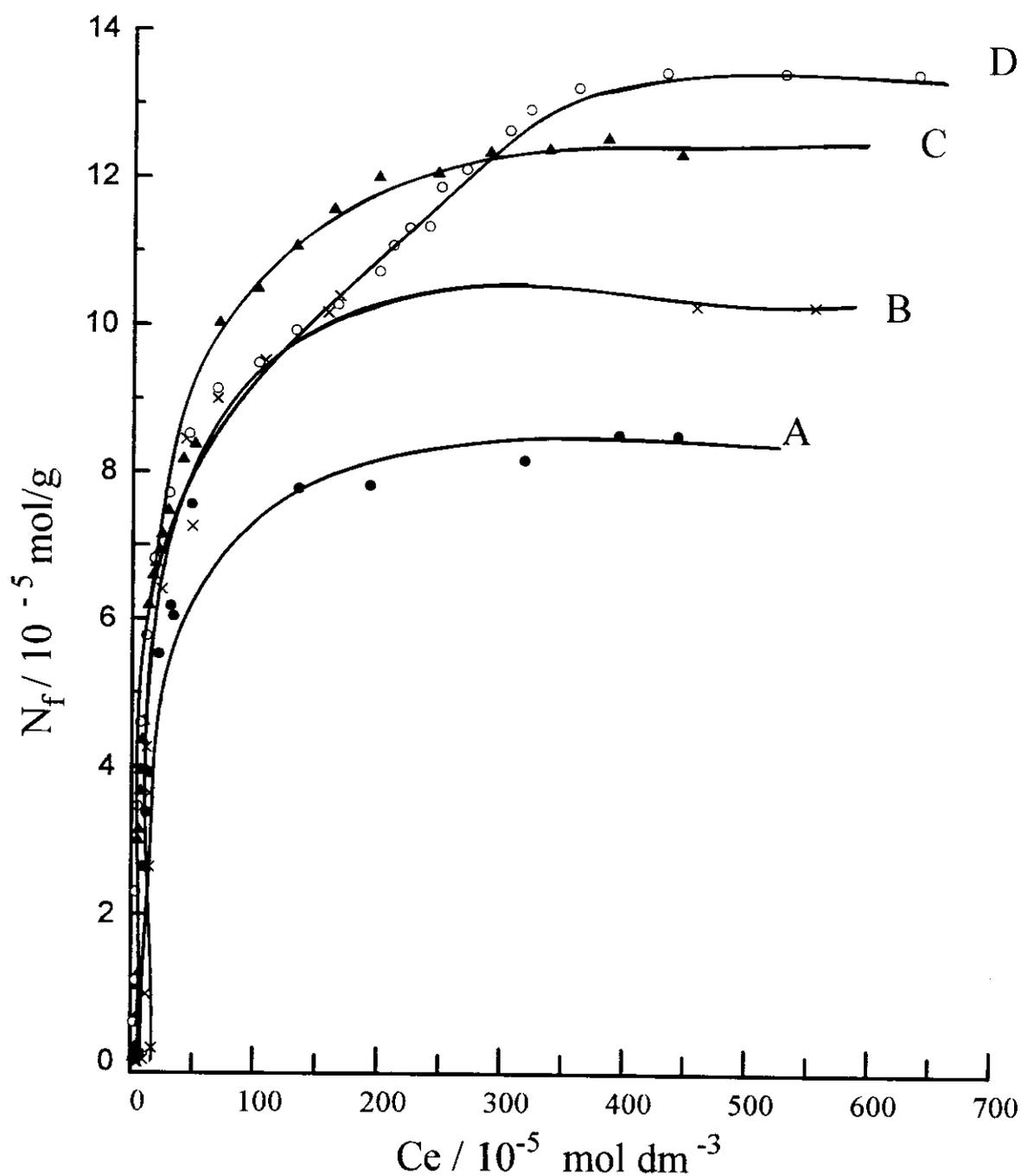


Figura 9 - Troca iônica em superfície trocadora do latossolo roxo em concentrações diferentes dos íons chumbo em solução aquosa nas temperaturas (A) 295 (B) 305, (C) 315 e (D) 323 K no processo de batelada com agitação orbital.

Na figura 9, segundo a classificação de Giles, observamos isoterma tipo "H". Isto pois, ocorre sobreposição da curva de adsorção com o eixo da ordenada, mostrando que estes íons apresentam-se totalmente presos na superfície trocadora em soluções diluídas. Estes resultados indicam que houve forte interação entre o íon chumbo e a superfície do LR. Outro aspecto observado nesta figura 9 está relacionado com o aumento da temperatura. Neste caso, o aumento da temperatura provocou maior adsorção. Isto sugere a ocorrência de modificações no mecanismo de adsorção.

Com relação a questão da hidrólise dos íons em solução aquosa levantada anteriormente, podemos afirmar que os íons estudados Pb, Cu, Zn Cd, Ca e Hg, encontram-se na forma divalente (por exemplo, Pb^{2+}) em pH natural do solo que é 5,1. A hidrólise desses íons começam a ocorrer em valores de pH acima de 6,0.¹⁰⁴

Outro mecanismo possível na retenção de íons é a solubilidade dos precipitados formados pelos ânions do solo. Deste modo, admite-se que a quantidade de ânions na formação de compostos adsorvidos menos solúveis são mantidos em concentração baixa, de modo que estes não exercem controle sob a solubilidade dos metais.

Na superfície dos solos ácidos, como é o caso do LR e SC, podemos encontrar a MONS adsorvida sobre a superfície das argilas. Um mecanismo para a ligação destes compostos orgânicos carregados negativamente e a superfície das argilas (óxidos de Fe, Mg, Mn, quartzo, etc) pode ocorrer por meio de uma ponte catiônica, onde o cátion é compartilhado entre a argila e a MONS. Esta espécie catiônica poderá posteriormente ser permutada em reações de troca iônica. Outro mecanismo de ligação é a troca de ligantes dos grupos hidroxilas da

MONS sobre os óxidos presentes na extremidade final das argilas. Estes complexos organometálicos minerais naturais podem ser formados pela dissociação da MONS, na qual, o próton dissociado ataca os minerais do solo e promovem sua decomposição. Deste modo o ânion (por exemplo, carboxílico) forma complexos solúveis com os cátions liberados, pelo intemperismo que sofrem os minerais.²

A partir das curvas de adsorção foi realizado pela primeira vez, os cálculos da linearização a partir da equação modificadas de Langmuir, segundo o gráfico C_e/N_f versus C_e , dada na equação (62):

$$C_e/N_f = C_e/b + 1/K_L b \quad (62)$$

b representa a adsorção máxima do cátion na superfície (mmol/g) e K_L é o coeficiente de ligação (adimensional) ou constante de Langmuir. A equação da reta define α como o coeficiente angular e β como o coeficiente linear da reta traçada entre C_e/N_f versus C_e , logo, K_L e b podem ser calculados a partir das seguintes expressões:

$$K_L = \alpha / \beta \quad (63)$$

$$b = \alpha^{-1} \quad (64)$$

Os resultados da linearização das curvas com a adição do chumbo em latossolo roxo são mostrados na figura 10 e os resultados finais na tabela 4. Assim, com os resultados da tabela 4 foram calculadas as constantes de equilíbrio de Langmuir, K_L e a constante de adsorção máxima, cujos valores são apresentados na tabela 5.

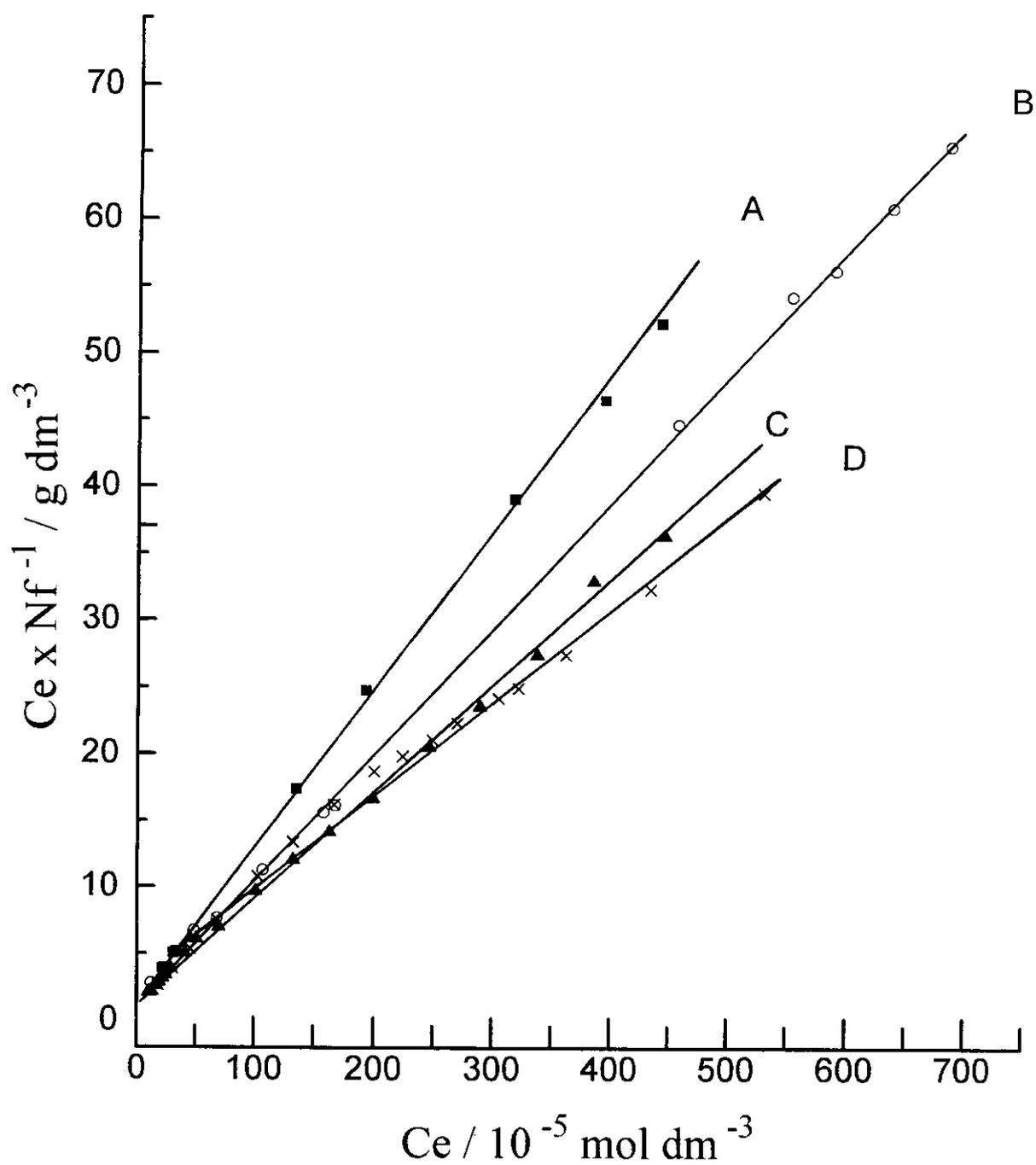


Figura 10 - Curvas de linearização da equação de Langmuir no processo de troca iônica do chumbo nas temperaturas (A) 295, (B) 305, (C) 315 e (D) 323 K na superfície do latossolo roxo.

Tabela 4: Linearização das curvas de Langmuir obtidas com LR para os cátions trocáveis Na, Ca, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb à temperatura (T/K), coeficiente de correlação (cc), coeficiente angular (α/gmol^{-1}) e coeficiente linear (β).

Íon	T	$\alpha \times 10^3$	β
Pb	295,0 ± 0,1	11,49 ± 0,13	0,64 ± 0,03
	305,0 ± 0,1	9,40 ± 0,06	0,86 ± 0,02
	315,0 ± 0,1	7,67 ± 0,04	1,56 ± 0,04
	323,0 ± 0,1	8,16 ± 0,08	1,83 ± 0,05
Cu	295,0 ± 0,1	5,05 ± 0,22	5,58 ± 0,15
	307,0 ± 0,1	2,35 ± 0,07	7,67 ± 0,19
	315,0 ± 0,1	2,02 ± 0,01	2,92 ± 0,03
	323,0 ± 0,1	1,51 ± 0,05	14,46 ± 0,19
Cd	298,0 ± 0,1	4,46 ± 0,28	3,35 ± 0,06
	309,0 ± 0,1	3,76 ± 0,09	9,81 ± 0,17
	323,0 ± 0,1	6,67 ± 0,11	16,52 ± 0,18
Zn	298,0 ± 0,1	1,96 ± 0,06	5,40 ± 0,08
	307,0 ± 0,1	1,64 ± 0,06	2,61 ± 0,05
	324,0 ± 0,1	2,29 ± 0,03	0,77 ± 0,01
Hg	298,0 ± 0,1	3,02 ± 0,12	28,63 ± 0,37
	308,0 ± 0,1	3,30 ± 0,09	22,65 ± 0,50
	323,0 ± 0,1	3,09 ± 0,10	18,14 ± 0,36
Ca	298,0 ± 0,1	3,46 ± 0,12	15,79 ± 0,52
	310,0 ± 0,1	1,89 ± 0,03	1,72 ± 0,06
	323,0 ± 0,1	1,34 ± 0,03	2,36 ± 0,09
Na	298,0 ± 0,1	0,82 ± 0,02	52,29 ± 0,57
	309,0 ± 0,1	0,52 ± 0,02	72,50 ± 0,57
	322,0 ± 0,1	0,66 ± 0,01	16,34 ± 0,10

Tabela 5 - Resultados do processo de troca iônica obtidos da linearização da equação modificada de Langmuir, segundo os valores da constante de equilíbrio ($K_L/g\ dm^{-3}$) e adsorção máxima ($b/mol\ g^{-1}$).

Íon	$1/T \times 10^{-3}$	$b \times 10^{-5}$	$K_L \times 10^3$	$\ln K_L$
Pb	3,39	$8,70 \pm 0,10$	$179,53 \pm 9,21$	$9,80 \pm 0,20$
	3,28	$10,64 \pm 0,07$	$109,30 \pm 2,98$	$9,30 \pm 0,19$
	3,17	$13,04 \pm 0,07$	$49,17 \pm 1,14$	$8,50 \pm 0,17$
	3,10	$12,26 \pm 0,13$	$44,59 \pm 1,26$	$8,40 \pm 0,17$
Cu	3,39	$19,79 \pm 0,88$	$9,06 \pm 0,47$	$6,81 \pm 0,14$
	3,26	$42,52 \pm 1,19$	$3,07 \pm 0,12$	$5,73 \pm 0,11$
	3,17	$45,46 \pm 0,27$	$7,54 \pm 0,09$	$6,63 \pm 0,13$
	3,10	$66,26 \pm 2,28$	$1,04 \pm 0,03$	$4,65 \pm 0,10$
Cd	3,36	$22,45 \pm 1,39$	$13,28 \pm 0,85$	$7,19 \pm 0,14$
	3,24	$26,59 \pm 0,66$	$3,83 \pm 0,12$	$5,95 \pm 0,12$
	3,10	$14,99 \pm 0,24$	$4,04 \pm 0,08$	$6,00 \pm 0,12$
Zn	3,36	$50,92 \pm 1,66$	$3,64 \pm 0,13$	$5,90 \pm 0,12$
	3,25	$60,86 \pm 2,37$	$6,29 \pm 0,28$	$6,44 \pm 0,13$
	3,09	$43,52 \pm 0,47$	$29,77 \pm 0,64$	$7,99 \pm 0,16$
Hg	3,36	$33,15 \pm 1,32$	$1,05 \pm 0,04$	$4,66 \pm 0,10$
	3,25	$30,29 \pm 0,90$	$1,46 \pm 0,05$	$4,98 \pm 0,10$
	3,10	$32,41 \pm 1,00$	$1,70 \pm 0,06$	$5,14 \pm 0,10$
Ca	3,36	$28,94 \pm 0,97$	$2,19 \pm 0,10$	$5,39 \pm 0,11$
	3,23	$52,80 \pm 0,78$	$11,03 \pm 0,42$	$7,00 \pm 0,14$
	3,10	$74,74 \pm 1,40$	$5,68 \pm 0,25$	$6,34 \pm 0,13$
Na	3,36	$121,94 \pm 3,42$	$0,150 \pm 0,005$	$2,75 \pm 0,06$
	3,24	$192,60 \pm 5,56$	$0,070 \pm 0,002$	$1,97 \pm 0,04$
	3,11	$151,86 \pm 2,31$	$0,400 \pm 0,007$	$3,70 \pm 0,07$

O desvio padrão apresentado na tabela 4 referente ao coeficiente angular e coeficiente linear foram obtidos, a partir dos dados da regressão linear e os apresentados na tabela 5 correspondente às constantes b e K_L , são os desvios relativos calculados a partir dos parâmetros α e β .

A partir desses resultados, a constante de equilíbrio foi também calculada pelo método proposto por Rawat e seus colaboradores, aqui denominado método de "Rawat". Estes foram realizados segundo a linearização do gráfico $\ln C_s/C_e \times C_s$, quando C_s é extrapolado para zero. As equações referentes aos cálculos realizados já foram discutidos na parte introdutória desta tese. Estes resultados estão apresentados na tabela 6. O valor de K_R pode ser expresso segundo a eq.(65), donde $\ln K_R = \beta$:

$$K_R = e^{(\beta)} \quad (65)$$

De posse da constante de equilíbrio do sistema, K_L ou K_R , calculamos a variação de entalpia (ΔH) do processo, segundo a equação de vant' Hoff que é dada pela eq. (65):

$$\ln(K_2/K_1) = -\Delta H/R(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \quad (66)$$

R é a constante dos gases e T a temperatura termodinâmica.

As variações da energia livre (ΔG) e entropia (ΔS) do sistema foram calculadas a partir das leis da termodinâmica, segundo as eq(s) (67) e (68):

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (67)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (68)$$

Os resultados destes cálculos estão na tabela 7, 8.e 9.

Nas tabelas 8 e 9, o desvio padrão calculado para os valores da variação da entropia e variação de energia livre, são o somatório dos desvios relativos de cada medida de acordo com a definição dessas grandezas.

Os resultados obtidos demonstram que o processo é espontâneo, como mostram os valores da energia livre. Os valores da variação de entalpia listados na tabela 7 demonstram que o processo interativo apresenta valores que variam de 30,38 à - 65,50 kJ/mol, exceto para o Hg, indicando que pode estar ocorrendo "quimisorção", com possível formação de complexos entre os ligantes da matéria orgânica e o cátion metálico, além de outros processos, como: desprotonação da superfície, transferência da matéria orgânica da fase "bulk" para a fase interfacial da superfície mineral, mudança conformacional da superfície, entre outros.

Tabela 6: Resultados obtidos para a constante de equilíbrio (K_R) a partir do método proposto por Rawat, onde α é o coeficiente angular da curva.

Íon	T/K	$\alpha \times 10^1$	$\ln K_R$	$K_R \times 10^3$
Pb	$295,0 \pm 0,1$	$99,47 \pm 0,80$	$12,60 \pm 0,56$	$297,78 \pm 0,80$
	$305,0 \pm 0,1$	$30,19 \pm 0,50$	$11,79 \pm 0,37$	$132,29 \pm 1,80$
	$315,0 \pm 0,1$	$25,95 \pm 0,20$	$11,85 \pm 0,12$	$139,54 \pm 0,61$
	$323,0 \pm 0,1$	$19,23 \pm 0,20$	$10,54 \pm 0,26$	$37,60 \pm 0,41$
Cu	$295,0 \pm 0,1$	$5,57 \pm 1,30$	$13,50 \pm 0,32$	$729,42 \pm 0,55$
	$307,0 \pm 0,1$	$13,36 \pm 0,80$	$12,00 \pm 0,25$	$157,17 \pm 1,42$
	$315,0 \pm 0,1$	$8,04 \pm 0,90$	$11,16 \pm 0,24$	$70,53 \pm 0,66$
	$323,0 \pm 0,1$	$6,40 \pm 0,80$	$10,11 \pm 0,28$	$24,70 \pm 0,30$
Cd	$298,0 \pm 0,1$	$8,02 \pm 1,20$	$10,05 \pm 0,17$	$23,14 \pm 0,17$
	$309,0 \pm 0,1$	$8,61 \pm 0,90$	$9,36 \pm 0,12$	$11,60 \pm 0,06$
	$323,0 \pm 0,1$	$8,75 \pm 0,60$	$8,62 \pm 0,07$	$5,56 \pm 0,02$
Zn	$298,0 \pm 0,1$	$6,86 \pm 0,60$	$10,95 \pm 0,18$	$56,95 \pm 0,41$
	$307,0 \pm 0,1$	$2,44 \pm 0,80$	$11,05 \pm 0,22$	$62,94 \pm 1,16$
	$324,0 \pm 0,1$	$7,46 \pm 0,70$	$11,88 \pm 0,21$	$144,87 \pm 0,52$
Hg	$298,0 \pm 0,1$	$5,05 \pm 1,10$	$8,15 \pm 0,13$	$3,46 \pm 0,02$
	$308,0 \pm 0,1$	$6,62 \pm 0,30$	$8,52 \pm 0,04$	$5,02 \pm 0,01$
	$323,0 \pm 0,1$	$4,26 \pm 0,70$	$8,52 \pm 0,10$	$5,03 \pm 0,02$
Ca	$298,0 \pm 0,1$	$5,11 \pm 1,40$	$8,41 \pm 0,28$	$4,49 \pm 0,06$
	$310,0 \pm 0,1$	$7,90 \pm 0,40$	$9,17 \pm 0,14$	$9,61 \pm 0,06$
	$323,0 \pm 0,1$	$0,78 \pm 0,08$	$9,66 \pm 0,03$	$15,66 \pm 0,02$
Na	$298,0 \pm 0,1$	$1,58 \pm 0,20$	$5,92 \pm 0,09$	$0,372 \pm 0,002$
	$309,0 \pm 0,1$	$0,65 \pm 0,01$	$7,06 \pm 0,06$	$1,164 \pm 0,004$
	$322,0 \pm 0,1$	$0,25 \pm 0,01$	$7,21 \pm 0,03$	$1,352 \pm 0,002$

Tabela 7: Comparação dos valores entálpicos (kJ mol^{-1}) obtidos pela equação de van't Hoff e pelo método proposto por Rawat em latossolo roxo.

M^{n+}	ΔH	
	Langmuir	Rawat
Pb	- 43,0 \pm 1,3	- 50,7 \pm 2,0
Cu	- 65,5 \pm 1,3	- 97,3 \pm 3,9
Cd	- 36,9 \pm 1,1	- 45,6 \pm 1,8
Zn	40,8 \pm 1,2	30,5 \pm 1,2
Ca	30,4 \pm 0,9	40,0 \pm 1,6
Na	32,7 \pm 0,9	42,3 \pm 1,7
Hg	15,0 \pm 0,5	11,3 \pm 0,5

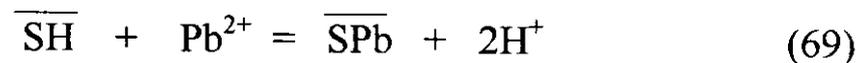
Tabela 8: Resultados termodinâmicos, ΔS e ΔG do processo de troca iônica/adsorção, obtidos pela equação de van't Hoff em latossolo roxo.

M^{n+}	T K	$\ln K_L$ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	ΔS $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$-\Delta G$ kJ mol^{-1}
Pb	$295,0 \pm 0,1$	$9,80 \pm 0,20$	$- 64,4 \pm 2,4$	$24,0 \pm 0,5$
	$305,0 \pm 0,1$	$9,30 \pm 0,19$	$- 63,8 \pm 2,2$	$23,6 \pm 0,4$
	$315,0 \pm 0,1$	$8,50 \pm 0,17$	$- 65,9 \pm 2,6$	$22,3 \pm 0,6$
	$323,0 \pm 0,1$	$8,40 \pm 0,17$	$- 63,4 \pm 2,2$	$22,6 \pm 0,4$
Cu	$295,0 \pm 0,1$	$6,81 \pm 0,14$	$- 278,6 \pm 14,6$	$16,7 \pm 0,8$
	$307,0 \pm 0,1$	$5,73 \pm 0,11$	$- 261,0 \pm 11,4$	$14,6 \pm 0,6$
	$315,0 \pm 0,1$	$6,63 \pm 0,13$	$- 263,0 \pm 6,1$	$17,4 \pm 0,2$
	$323,0 \pm 0,1$	$4,65 \pm 0,10$	$- 241,5 \pm 9,3$	$14,2 \pm 0,4$
Cd	$298,0 \pm 0,1$	$7,19 \pm 0,14$	$- 64,1 \pm 3,1$	$17,8 \pm 0,7$
	$309,0 \pm 0,1$	$5,95 \pm 0,12$	$- 70,0 \pm 2,9$	$15,3 \pm 0,5$
	$323,0 \pm 0,1$	$6,00 \pm 0,12$	$- 64,1 \pm 2,3$	$16,1 \pm 0,3$
Zn	$298,0 \pm 0,1$	$5,90 \pm 0,12$	$186,0 \pm 8,6$	$14,6 \pm 0,5$
	$307,0 \pm 0,1$	$6,44 \pm 0,13$	$186,5 \pm 9,9$	$16,5 \pm 0,7$
	$324,0 \pm 0,1$	$7,99 \pm 0,16$	$192,4 \pm 7,1$	$21,6 \pm 0,5$
Hg	$298,0 \pm 0,1$	$4,66 \pm 0,10$	$89,0 \pm 4,3$	$11,5 \pm 0,4$
	$308,0 \pm 0,1$	$4,98 \pm 0,10$	$90,0 \pm 4,1$	$12,7 \pm 0,4$
	$323,0 \pm 0,1$	$5,14 \pm 0,10$	$89,0 \pm 4,2$	$13,8 \pm 0,5$
Ca	$298,0 \pm 0,1$	$5,39 \pm 0,11$	$146,7 \pm 7,0$	$13,4 \pm 0,6$
	$310,0 \pm 0,1$	$7,00 \pm 0,14$	$156,3 \pm 7,6$	$18,1 \pm 0,7$
	$323,0 \pm 0,1$	$6,34 \pm 0,13$	$146,8 \pm 7,3$	$17,0 \pm 0,7$
Na	$298,0 \pm 0,1$	$2,75 \pm 0,06$	$132,6 \pm 6,2$	$6,8 \pm 0,3$
	$309,0 \pm 0,1$	$1,97 \pm 0,04$	$122,2 \pm 5,2$	$5,1 \pm 0,2$
	$322,0 \pm 0,1$	$3,70 \pm 0,07$	$132,3 \pm 4,5$	$9,9 \pm 0,2$

Tabela 9: Resultados dos parâmetros termodinâmicos, ΔS e ΔG do processo de troca iônica/adsorção obtidos pelo método de Rawat em latossolo roxo.

M^{n+}	T K	$\ln K_R$	ΔS $J mol^{-1}K^{-1}$	$-\Delta G$ $kJ mol^{-1}$
Pb	$295,0 \pm 0,1$	$12,6 \pm 0,6$	$- 67,1 \pm 0,1$	$30,9 \pm 0,5$
	$305,0 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,4$	$- 68,2 \pm 0,1$	$29,9 \pm 0,4$
	$315,0 \pm 0,1$	$11,9 \pm 0,1$	$- 62,5 \pm 0,1$	$31,0 \pm 0,1$
	$323,0 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,3$	$- 69,4 \pm 0,1$	$28,3 \pm 0,3$
Cu	$295,0 \pm 0,1$	$13,5 \pm 0,3$	$- 217,6 \pm 0,1$	$33,1 \pm 0,5$
	$307,0 \pm 0,1$	$12,0 \pm 0,3$	$- 217,5 \pm 0,1$	$30,6 \pm 0,3$
	$315,0 \pm 0,1$	$11,2 \pm 0,2$	$- 216,1 \pm 0,1$	$29,2 \pm 0,3$
	$323,0 \pm 0,1$	$10,1 \pm 0,3$	$- 217,2 \pm 0,1$	$27,2 \pm 0,3$
Cd	$298,0 \pm 0,1$	$10,1 \pm 0,2$	$- 69,5 \pm 0,1$	$24,9 \pm 0,2$
	$309,0 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,1$	$- 69,8 \pm 0,1$	$24,1 \pm 0,1$
	$323,0 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,1$	$- 69,5 \pm 0,1$	$23,2 \pm 0,1$
Zn	$298,0 \pm 0,1$	$11,0 \pm 0,2$	$193,2 \pm 0,1$	$27,1 \pm 0,2$
	$307,0 \pm 0,1$	$11,1 \pm 0,2$	$191,1 \pm 0,1$	$28,2 \pm 0,2$
	$324,0 \pm 0,1$	$11,9 \pm 0,2$	$192,8 \pm 0,1$	$32,0 \pm 0,3$
Hg	$298,0 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,1$	$105,5 \pm 0,4$	$20,2 \pm 0,1$
	$308,0 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,1$	$107,4 \pm 0,4$	$21,8 \pm 0,1$
	$323,0 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,1$	$105,7 \pm 0,4$	$22,9 \pm 0,1$
Ca	$298,0 \pm 0,1$	$8,4 \pm 0,3$	$204,2 \pm 0,1$	$20,8 \pm 0,3$
	$310,0 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,1$	$205,3 \pm 0,1$	$23,6 \pm 0,2$
	$323,0 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,1$	$204,3 \pm 0,1$	$25,9 \pm 0,1$
Na	$298,0 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,1$	$191,2 \pm 0,1$	$14,7 \pm 0,1$
	$309,0 \pm 0,1$	$7,1 \pm 0,1$	$195,6 \pm 0,1$	$18,1 \pm 0,1$
	$322,0 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,1$	$191,3 \pm 0,1$	$19,3 \pm 0,1$

Outro enfoque foi determinar a quantidade de íons hidrogênios trocáveis. Uma maneira de avaliar este parâmetro foi por meio do gráfico $\log K_d$ versus $\log NT$, lembrando que NT é a normalidade total dos íons H^+ e M^{n+} na solução e que esta grandeza foi definida na parte experimental. A inclinação, α nos forneceu a possível valência do íon trocante.⁴⁷ Deste modo, o valor ideal de α seria dois para os íons trocantes divalentes e um para o íon monovalente. A partir disso foi calculada a porcentagem de troca, segundo a eq. (69):



Assim, para o caso de íons divalentes, onde n é considerado 2, quanto mais próximo estiver o valor de α do número dois, maior é considerada a troca com os íons hidrogênios, e conseqüentemente o processo como uma troca ideal. Neste caso, para os resultados obtidos de α na regressão linear das retas de $\log K_d$ versus $\log NT$, estabelecemos uma regra de três, onde α igual a dois representa 100 % de troca com os íons hidrogênios. Assim, foram calculados os valores do coeficiente angular (α), coeficiente linear (β) e porcentagem de troca de íons hidrogênios, a partir da regressão linear de cada processo, em determinada temperatura. Estes resultados são apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Troca iônica da linearização de $\log K_d$ versus $\log NT$ em LR com os íons adicionados em solução e o percentual de íons hidrogênicos (H) trocáveis, com a variação de temperatura.

Íon	T	$-\alpha \times 10^{-1}$	$\beta \times 10^1$	H
Pb	$295,0 \pm 0,1$	$7,97 \pm 0,10$	$33,09 \pm 0,40$	39,8
	$305,0 \pm 0,1$	$7,84 \pm 0,09$	$32,12 \pm 0,37$	39,2
	$315,0 \pm 0,1$	$7,01 \pm 0,08$	$29,04 \pm 0,35$	35,1
	$323,0 \pm 0,1$	$7,67 \pm 0,09$	$30,87 \pm 0,37$	38,4
Cu	$295,0 \pm 0,1$	$5,66 \pm 0,07$	$27,36 \pm 0,33$	28,3
	$307,0 \pm 0,1$	$8,19 \pm 0,10$	$28,84 \pm 0,35$	40,9
	$315,0 \pm 0,1$	$7,65 \pm 0,09$	$27,67 \pm 0,33$	38,2
	$323,0 \pm 0,1$	$6,78 \pm 0,08$	$26,37 \pm 0,32$	33,9
Cd	$298,0 \pm 0,1$	$7,11 \pm 0,09$	$28,19 \pm 0,34$	35,6
	$309,0 \pm 0,1$	$5,13 \pm 0,06$	$28,82 \pm 0,35$	25,7
	$323,0 \pm 0,1$	$3,91 \pm 0,05$	$24,53 \pm 0,29$	19,5
Zn	$298,0 \pm 0,1$	$6,88 \pm 0,08$	$25,68 \pm 0,31$	34,4
	$307,0 \pm 0,1$	$5,33 \pm 0,06$	$21,14 \pm 0,25$	26,7
	$324,0 \pm 0,1$	$9,19 \pm 0,11$	$29,32 \pm 0,35$	45,9
Hg	$298,0 \pm 0,1$	$2,23 \pm 0,33$	$20,64 \pm 0,25$	11,1
	$308,0 \pm 0,1$	$3,91 \pm 0,05$	$24,06 \pm 0,29$	19,5
	$323,0 \pm 0,1$	$5,70 \pm 0,07$	$27,36 \pm 0,33$	28,5
Ca	$298,0 \pm 0,1$	$9,13 \pm 0,11$	$32,21 \pm 0,39$	45,6
	$310,0 \pm 0,1$	$8,22 \pm 0,10$	$27,52 \pm 0,33$	41,1
	$323,0 \pm 0,1$	$9,89 \pm 0,12$	$28,54 \pm 0,34$	49,4
Na	$298,0 \pm 0,1$	$3,66 \pm 0,04$	$29,16 \pm 0,35$	18,3
	$309,0 \pm 0,1$	$2,42 \pm 0,03$	$24,03 \pm 0,29$	12,1
	$322,0 \pm 0,1$	$7,69 \pm 0,09$	$27,00 \pm 0,32$	38,4

Os desvios desta tabela 10 referem-se às diluições e ao desvio da técnica de absorção atômica, realizadas na determinação de NT e Kd, estando na ordem de 1,2%. Estes resultados sugerem que parte do processo de troca iônica está ocorrendo entre os metais adicionados e os íons H^+ presentes nos sítios disponíveis de troca da MONS, sendo que a extensão de ocorrência varia de acordo com o íon e a temperatura. Porém, a maior parte da troca ocorre em outros sítios disponíveis para a troca, como por exemplo, pode ter ocorrido troca entre os metais e os compostos minerais com possível processo de adsorção. Neste caso é provável a ocorrência de complexos organometálico mineral que consiste na participação conjunta da parte orgânica com os cátions, tendo ainda influência da matriz mineral. Estes resultados são concordantes com os dados obtidos na variação de entalpia do processo de troca iônica, calculado através da variação de temperatura.

4.3. Troca Iônica de Solos com o Íon Cálcio

Em estudos ambientais é de grande importância determinar os níveis tóxicos dos elementos, principalmente os metais pesados. Um metal que apresente pouca afinidade por um solo, ou seja, a capacidade deste solo em reter o metal é baixa, este fato deve constituir um problema de poluição para as águas vizinhas. Porém, uma alta afinidade do metal pelo solo deve resultar em acumulação do metal na superfície do mesmo, e então afetar a biota terrestre.

Para o estudo de sistemas em equilíbrio em solução aquosa, é necessário definir, se possível, quais reações podem ocorrer e também determinar as concentrações das espécies, que serão formadas. Isto exige um conhecimento prévio da estequiometria dessas espécies bem como, das constantes de equilíbrio associadas à sua formação. No curso dessa discussão, com o interesse de estudar o efeito provocado pela saturação da superfície do latossolo roxo com um íon índice e posteriormente trocá-lo com outro íon estudado, foram realizados experimentos de saturação com o cloreto de cálcio e posterior troca deste cátion com o nitrato de chumbo.

Nesta seqüência, as primeiras etapas foram realizadas envolvendo o processo de troca iônica/adsorção e dessorção dos íons cálcio na superfície de LR. Os parâmetros termodinâmicos foram analisados por meio das equações modificadas de Langmuir, baseando-se aqui na troca representada pela eq.(70):



$\overline{\text{SH}}$ representa o solo com íons hidrogênios trocáveis; M^{n+} é o cátion com carga $n+$; $\overline{\text{SM}}$ é a superfície saturada com o cátion M^{n+} e H^+ são os íons hidrogênios em solução, que são liberados após a permuta.

Os sítios disponíveis na superfície de troca podem ser provenientes de aminas, ácidos sulfônico, acético, tartárico e cítrico, que estão presentes na MONS e se encontram ionizados na faixa de pH entre 3,0 à 6,0, determinando o comportamento no processo de troca. Deste modo, o estudo do processo de dessorção nos permite avaliar a reversibilidade da reação no mecanismo de troca iônica,¹⁰⁵ favorecendo a compreensão das interrelações no sistema solo e sua contribuição no ciclo global. Além disso, a investigação da cinética de um processo de adsorção e dessorção nos fornece também informações acerca do estado de ligação na fase adsorvida.

Aqui apresentamos a cinética de adsorção e dessorção dos íons cálcio na figura 11, e a troca com as superfícies de LR e SC na figura 12.

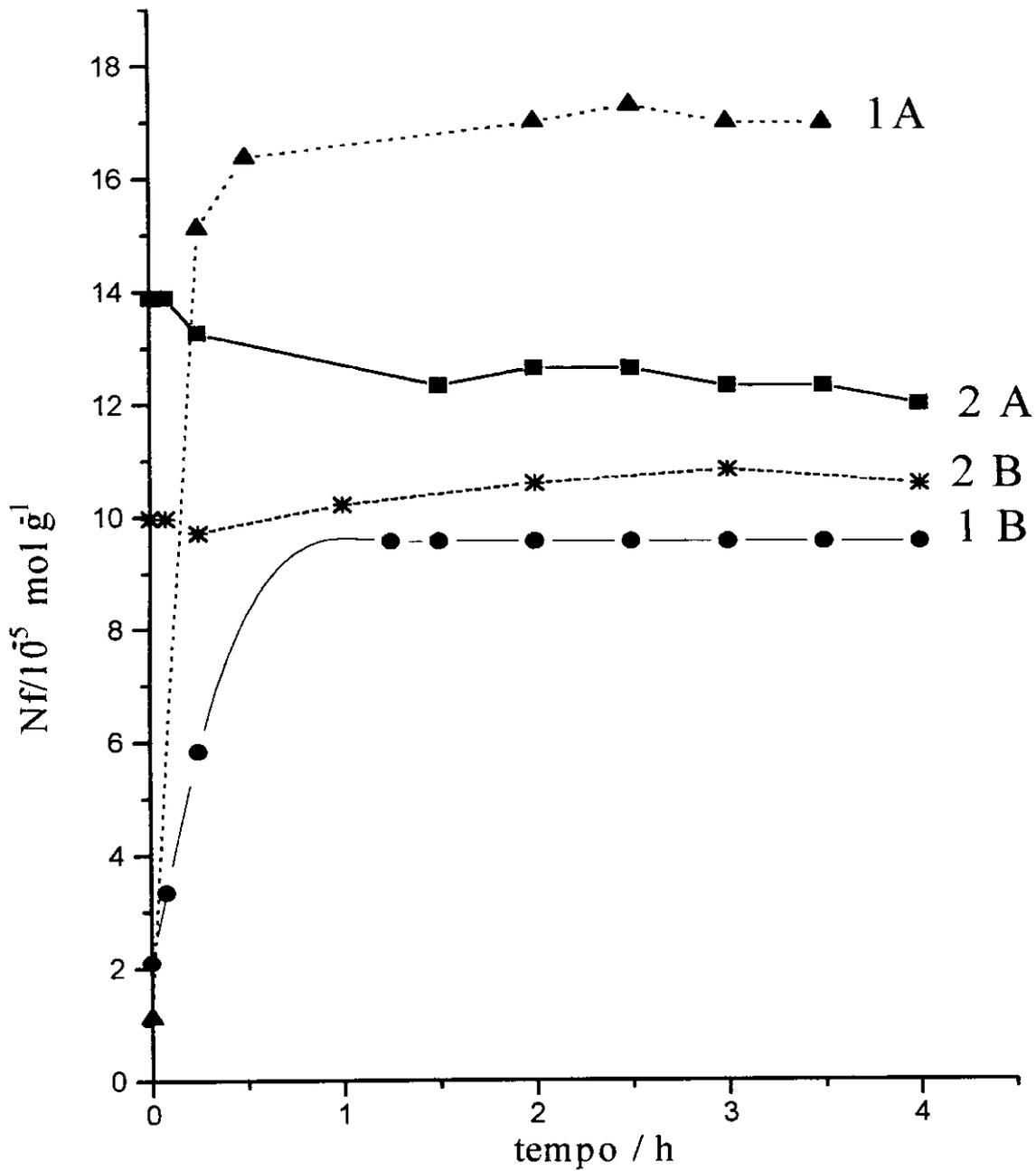


Figura 11 - Cinética de adsorção com saturação da superfície com concentração de cálcio adicionado (1A) 11,42 e (1B) 6,32 mmoldm^{-3} e o processo de dessorção com concentração do ácido nítrico de (2A) 7,94 e (2B) 2,45 mmoldm^{-3} com agitação orbital a 298K

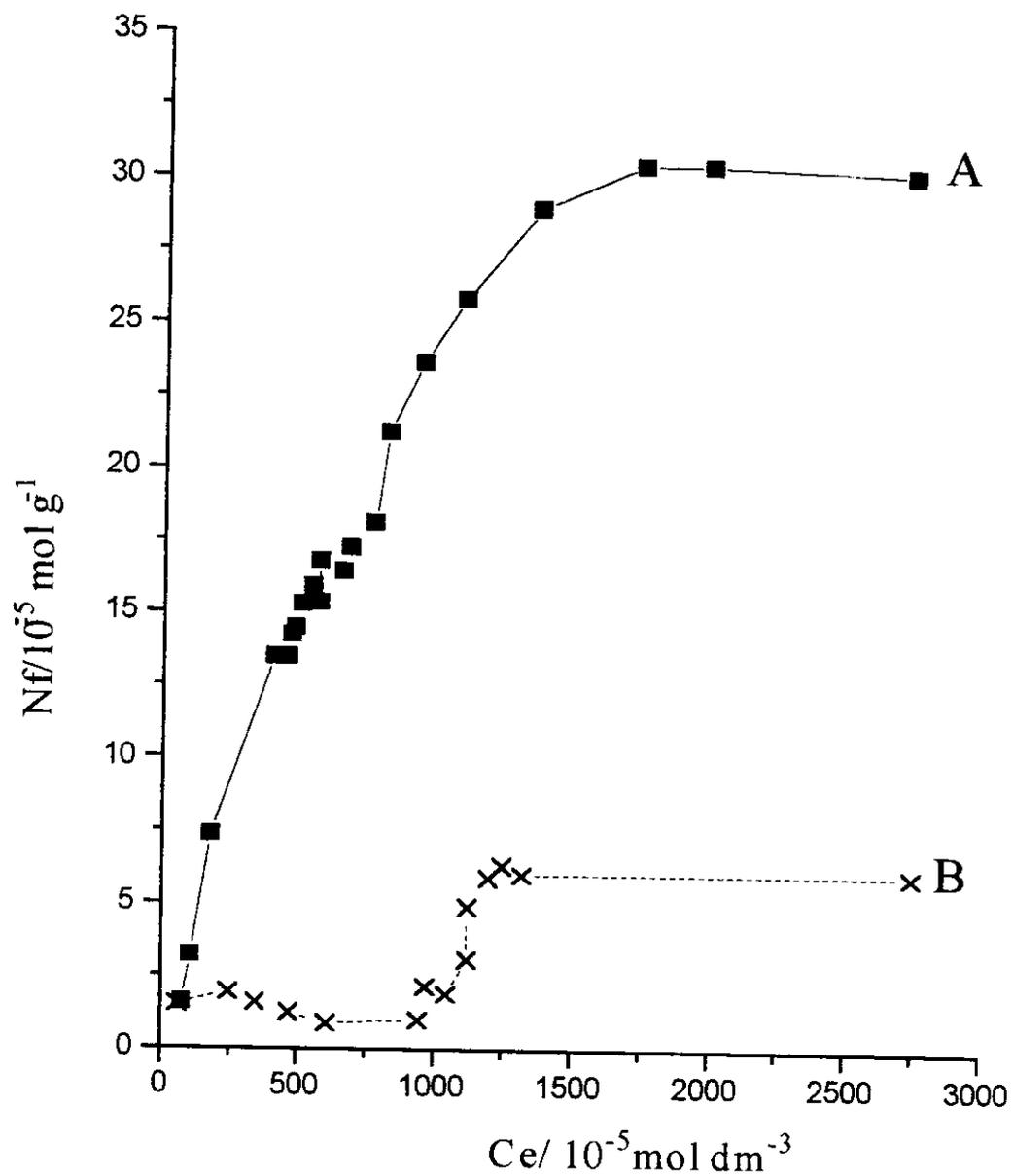


Figura 12 - Curvas resultantes do processo de troca iônica/adsorção do íon cálcio em superfície do latossolo roxo (A) e solo sob vegetação de cerrado (B) em sistema de batelada com agitação orbital à 298 K.

Da figura 11 observamos que após 2,0 h o sistema atingiu o equilíbrio com dessorção máxima para o caso (2A), atingindo o valor de 37,5%.

Foram também realizados experimentos em superfície LR e SC saturados com CaCl_2 . Os resultados estão apresentados na figura 12. Nesta figura observamos que a adsorção em LR ocorre em maior extensão. Isto é mostrado através da curva, onde os maiores valores de N_f são obtidos na superfície do latossolo roxo, referente à saturação nos sítios de troca. Isto ocorre por causa da maior afinidade do íon cálcio pela superfície e neste contexto, pelo tipo de sítios disponíveis para troca. No SC o tipo de curva obtida é “S”, sugerindo competição nos sítios do substrato, entre as moléculas do solvente e outras espécies adsorvidas. Este processo de troca iônica poderia ser representado pela equação (71), em consequência da grande quantidade de íons alumínio este tipo de solo. Este fato é confirmado pelas características do solo sob cerrado apresentadas na tabela 1, que é confirmado em dados da literatura.¹⁰⁶



Na seqüência dos experimentos, a superfície do latossolo roxo foi saturada com CaCl_2 . Foi escolhido este íon pois, as medidas mais comumente usadas de capacidade de troca iônica em solos são realizadas, pela troca de um íon “nativo”, com íons considerados índice, que são o cálcio, sódio, amônio e potássio.² Com a saturação do

latossolo roxo é feita a troca com os íons chumbo, de acordo com o equilíbrio representado na eq.(72):



Sob outro enfoque, é de conhecimento que as superfícies dos solos se modificam quando estão em solução aquosa. Nesta ocorre uma mudança efetiva das cargas presentes, de tal maneira que teremos uma formação de cargas negativas. Isto gera na superfície, uma atração eletrostática pelos íons carregados positivamente. Neste contexto, já foi observado os efeitos causados pela variação do pH na solução aquosa, na rede formada por prótons na superfície do solo, pois, nestes casos ocorrem competição entre os íons de metais adicionados e os prótons da solução, pelos sítios ligantes presentes na superfície trocadora.² No curso desta discussão, a saturação do solo com um íon índice, vai modificar estas interações de modo que ocorrerá diminuição no campo elétrico gerado pelas cargas negativas, e, a troca passará a ocorrer com os cátions, no nosso caso, o cálcio. Isto implica na ocorrência de competição com o íon saturante, ocupando os diferentes sítios disponíveis de troca e o íon que será posteriormente trocado. A intensidade deste processo dependerá da força de interação envolvendo os mecanismos de troca/adsorção. Neste caso, deve-se levar em consideração a estabilidade dos complexos metálicos da superfície, formados na esfera externa, os processos de difusão dos íons na fase da solução, entre outros fatores. Como consequência, pode-se prever a afinidade da superfície por um determinado cátion.

Como exposto acima, os nossos resultados obtidos na saturação com o íon índice cálcio e posterior troca com o chumbo estão apresentados na figura 13.

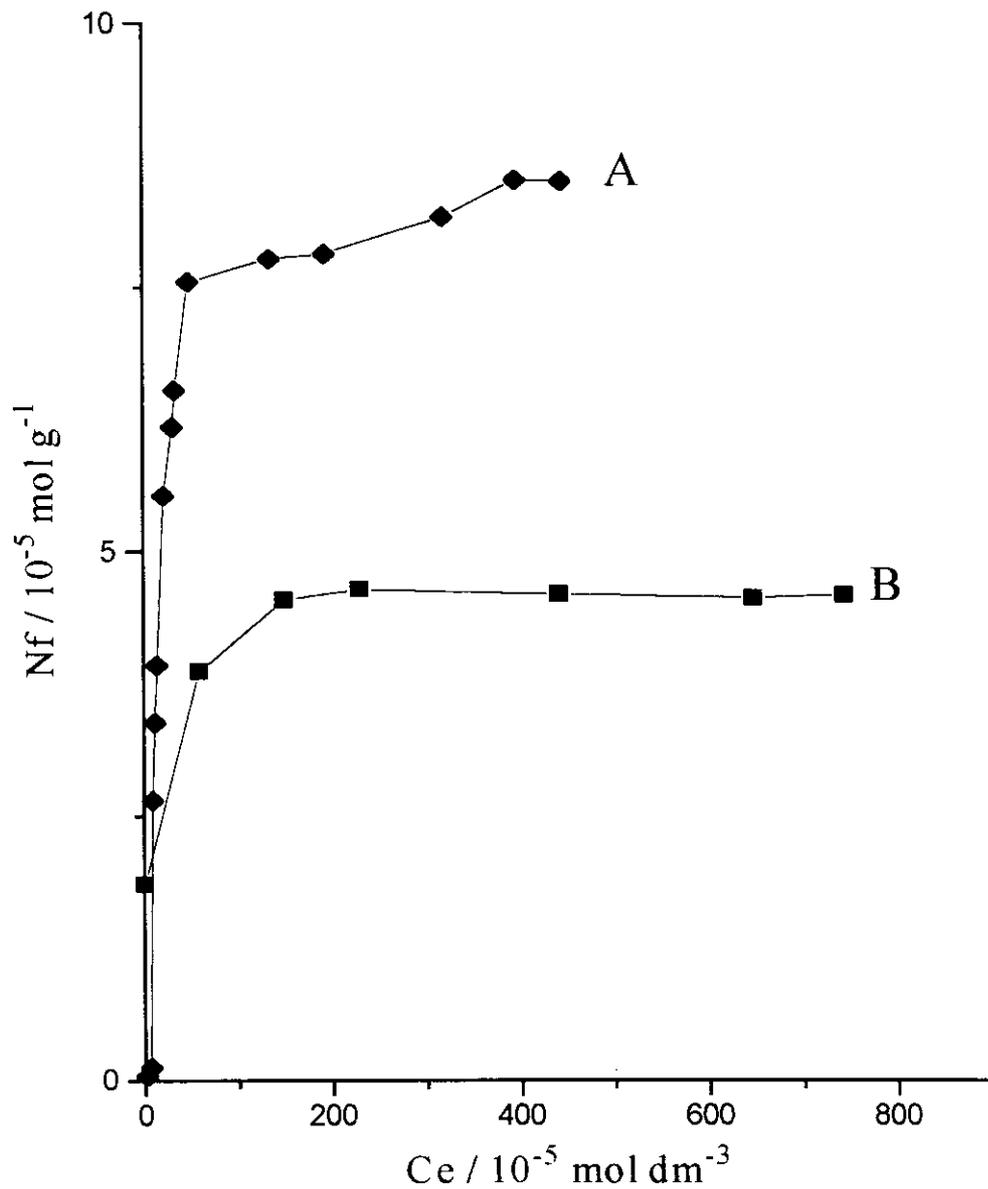


Figura 13 - Curvas de saturação do latossolo roxo com (A) cloreto de cálcio e posterior troca com nitrato de chumbo e (B) saturação com chumbo em sistemas de batelada a 298 K.

Inicialmente, comparando as figuras 12 e 13 podemos dizer que a superfície do latossolo roxo possui maior afinidade pelos íons cálcio em relação aos íons chumbo.

Na seqüência, podemos perceber na figura 13 que a saturação do cálcio e troca com chumbo passou de $(5,0 \text{ para } 7,5) \times 10^{-5}$ mol/g. Isto implica que a saturação do cálcio permitiu uma entrada parcial de $2,5 \times 10^{-5}$ mol/g de chumbo nos sítios disponíveis. Os sítios restantes que são $22,5 \times 10^{-5}$ mol/g permaneceram ocupados pelos íons cálcio. A saída do cálcio e entrada da mesma quantidade de chumbo ocorreu, pois, o último forçou uma saída parcial do íon saturante. Isto é consequência das forças das interações envolvidas pelos íons e a superfície trocadora e também pela estabilidade dos complexos formados com o cálcio na superfície. Assim, a grande maioria dos íons cálcio aprisionados na superfície não foram substituídos pelos íons chumbo, implicando em maior estabilidade para o complexos formados com os primeiros cátions.

Além do exposto acima, nesses casos várias reações podem ocorrer nessa situação: o íon do metal hidratado ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_x$) pode perder prótons formando espécies hidrolizadas (por ex., $\text{Ca}(\text{OH})^+$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$), o ligante da superfície pode ser protonado ou desprotonado e finalmente estas espécies podem reagir entre si formando complexos metal-ligante na esfera interna ou externa de hidratação dependendo do pH da solução.

4.4. Titulação Calorimétrica

Nessa etapa do trabalho procuramos investigar os valores entálpicos resultantes no processo de troca iônica/adsorção, pelo método direto fornecido pela calorimetria, e posteriormente, compará-los com os resultados obtidos pelo ajuste da equação modificada de Langmuir e equação de van't Hoff. Nesse caso, vale a pena acrescentar que ainda são poucos os estudos que envolva a técnica de titulação calorimétrica, que tratam desses tipos de sistemas heterogêneos. Nessa direção são ilustrativas as titulações feitas em nosso laboratório, cujo modelo interativo pode ser visualizado na interface sólido/líquido, onde o cátion disperso em solução é complexado pelos centros básicos dos grupos pendentes, imobilizados na superfície de sílica gel.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Além desses trabalhos, encontramos estudos calorimétricos envolvendo as interações entre os herbicidas paraquat e diquat e os constituintes do solo;¹¹⁰ o efeito causado pelos cátions, K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} em heulandita ($CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$),¹¹¹ o estudo dos parâmetros termodinâmicos na adsorção do cobre na formação de complexos em resinas¹¹² e adsorção aniônica em goetita [$FeO(OH)$].¹¹³ Porém, em superfície de solos, usando o mesmo procedimento e utilizando especificamente latossolo roxo, este é um trabalho pioneiro, sendo que não temos conhecimento algum de outro relatado na literatura.

Esse aspecto do nosso estudo envolveu o processo de troca iônica realizados em experimentos de titulação calorimétrica, com a finalidade de obter valores da variação de entalpia. Nesse caso, o

estudo do processo de troca/adsorção pode ser conhecido pela técnica calorimétrica.

Na adsorção em superfície trocadora com íons em solução, podemos estudar as interações que acompanham um sistema, entre elas, soluto e a superfície, solvente e a superfície e, soluto e o solvente. Neste caso, têm maior relevância as interações que ocorrem na interface superfície/solução. Assim, as interações entre superfície e soluto devem ser mais fortes do que a superfície e solvente, ocorrendo deste modo, a formação de monocamadas e o modelo da adsorção na superfície em solução pode ser considerado igual à adsorção, que ocorre em gases. Neste contexto, um modelo aplicável ao sistema é o de Langmuir, onde a superfície é composta de sítios disponíveis para o processo de adsorção. Assim, a partir do ajuste dos efeitos térmicos e a fração molar do íon em solução, pode-se calcular a variação da entalpia do processo. Neste caso, admite-se que as moléculas (íons) presentes no solvente são trocadas pelas moléculas do soluto na superfície, proporcionalmente à concentração do soluto na solução, até alcançar um equilíbrio dinâmico. Deste modo, pode -se estabelecer que o processo de adsorção é acompanhado pela mudança de entalpia, na qual relaciona-se a equação de Langmuir com o efeito térmico de adsorção pela seguinte expressão:¹¹⁴

$$N/H = 1/(K_c - 1)H_m + (1/H_m)N \quad (73)$$

N é a fração molar do adsorbato na solução, K_c a constante de equilíbrio do processo, H a variação de entalpia na adsorção de uma determinada

quantidade de fração molar, N . Da inclinação e intercepto da reta N/H versus N é obtida a variação da entalpia da monocamada (H_m). No nosso estudo adicionamos pequenos volumes, e portanto usamos o método incremental de uma solução de nitrato de chumbo em $2,0 \text{ cm}^3$ de suspensão aquosa do sólido (LR). A cada adição obteve-se a variação do efeito térmico, ou seja, ΔQ correspondente. Em outros experimentos foi determinada a variação do efeito térmico correspondente à diluição, $\Delta Q'$, da solução adicionada. Neste caso, foram realizados experimentos separados para determinação do efeito térmico da diluição. Assim na ampola contendo $2,0 \text{ cm}^3$ de água, inseridos no sistema calorimétrico, são adicionadas concentrações incrementais do íon. Os valores de n_i e ΔQ_r foram calculados para dar a variação do efeito térmico resultante do processo. Em cada adição há uma correspondente situação de equilíbrio. Estas etapas foram realizadas no calorímetro isotérmico, utilizando uma célula de reação. Os resultados foram obtidos a partir da área de cada curva em determinada concentração de chumbo e os valores da potência térmica foram anotados referentes à linha base inicial e o pico máximo de cada curva. Deste modo, construiu-se a curva N versus $\Sigma Q_r/m$, sendo N dado pela expressão (74) e (75):

$$N = n_{\text{soluto}} / (n_{\text{soluto}} + n_{\text{água}}) \quad (74)$$

$$n_{\text{água}} = \Sigma V \rho / 18,00 \quad (75)$$

Neste caso, considera-se a densidade da água ρ a 298 K igual a $1,0 \text{ g/cm}^3$. A partir destes dados obteve-se a tabela (11), onde são apresentados os resultados desta titulação calorimétrica.

Tabela 11 - Resultados da titulação calorimétrica do processo de troca iônica em LR com o Pb^{2+} para o somatório dos volumes adicionados, ΣV e os quocientes $N/\Sigma Q_r/m$, $\Sigma Q_r/m$. N é a fração em mol do soluto, com o respectivo valor de Q_r para a massa do solo.

$\Sigma V/ \text{cm}^3$	$\Sigma Q_r/m/10^{-2} \text{ J/g}$	$N/\Sigma Q_r/m/10^{-5} \text{ g/J}$
2,016	$6,64 \pm 0,07$	$3,66 \pm 0,04$
2,032	$11,32 \pm 0,11$	$6,14 \pm 0,06$
2,048	$12,55 \pm 0,13$	$10,02 \pm 0,10$

Os desvios da tabela 11 estão na ordem de 1% e são referentes à técnica calorimétrica. Neste contexto foi calculado o valor resultante da variação do efeito térmico do processo, ΔQ_p segundo o coeficiente angular da reta, m , traçada a partir dos valores da reta calorimétrica, N versus $N/\Sigma Q_r/m$, dado pela expressão (76):

$$\Delta Q_p = 1/m \quad (76)$$

e a constante de equilíbrio do sistema K_s , a partir da expressão (77):

$$K_s = m/b_2 + 1 \quad (77)$$

sendo b_2 o coeficiente linear da reta calorimétrica. Finalmente, pode-se calcular a variação de entalpia do processo a partir da expressão (78):

$$\Delta H = \Delta Q_p \alpha \quad (78)$$

lembrando que α é o coeficiente angular da reta obtida pela linearização da equação modificada de Langmuir. Deste modo, os resultados obtidos são $K_s = (3,15 \pm 0,12) \times 10^5$ e $\Delta H = (1,81 \pm 0,07) \text{ kJ/mol}$. Esses resultados sugerem interações fracas entre os íons divalentes do chumbo e a superfície trocadora catiônica do LR. Estes dados representam medidas diretas dos valores da variação de entalpia do sistema, estando intimamente relacionados ao método de determinação e as condições experimentais adotadas nesse processo. Assim, podemos dizer que estes

são bastante diferentes do processo de troca iônica com variação de temperatura.

A partir do exposto, podemos discutir os seguintes parâmetros: agitação em ambos os métodos, quantidade de latossolo roxo utilizado para cada medida, efeito da temperatura e precisão das técnicas.

Vamos considerar inicialmente o efeito provocado pela massa no processo de troca. As isotermas de Langmuir foram obtidas em quantidades muito maiores, 250 mg, enquanto que na titulação foram utilizadas aproximadamente 10 mg da superfície trocadora. Além disso, os pontos das isotermas são obtidos separadamente em porções diferentes do latossolo roxo, enquanto que na titulação, utiliza-se uma única amostra e nesta são feitas adições consecutivas da solução contendo o íon. É provável que quanto menor for a quantidade de amostra, maior será a dificuldade para predizer os tipos de interações no processo. Esta afirmação é válida quando trabalha-se com superfície heterogênea.

Outro parâmetro envolvido no sistema é a agitação. Na troca de batelada a agitação é rítmica do tipo orbital, sendo que as amostras são obtidas depois de atingido o equilíbrio de saturação máxima em 2,0 h. Na titulação, as medidas foram realizadas depois de obtida a linha base, aproximadamente 1,0 h, e o maior valor da agitação de 90 rpm, provavelmente foi insuficiente para suspender o sólido, dificultando, assim, o processo.

A temperatura é uma variável muito importante nesses casos. O cálculo da variação da entalpia do processo pelo método de

van't Hoff é obtido pelas constantes de equilíbrio, calculadas a partir das isotermas de Langmuir, ou pelo método proposto por Rawat, em várias temperaturas. A partir disto é feita a linearização destas constantes de acordo com a equação de van't Hoff. Podemos concluir, neste caso, que o valor entálpico resultante deste processo representa um valor médio de todas as medidas realizadas, em todas as temperaturas e que, estas são necessariamente concordantes com o método modificado e ajustado da equação de Langmuir. No sistema de titulação calorimétrica, a variação da entalpia do processo é medida diretamente em temperatura praticamente constante de 298,15K. Aqui, podemos questionar até que ponto os resultados são representativos para uma amostragem muito pequena, uma vez que a superfície estudada é um sistema heterogêneo. Além disto, o valor entálpico resultante deu um valor pequeno ($1,81 \pm 0,07$) kJ/mol.

No curso desta discussão podemos dizer que a calorimetria é uma técnica direta que permite a obtenção dos valores entálpicos com erro absoluto máximo na ordem de 2,0%, enquanto que o processo de batelada com variação de temperatura encontramos desvios máximos na ordem de 5,0%.

4.5. Calorimetria de Microrganismos do Solo

Os calorímetros foram, na realidade, ferramentas muito importantes em vários aspectos de pesquisa no final do século 18, 19 e 20, quando se desenvolveram a presente teoria e conhecimento sobre os fenômenos envolvendo fluxo de calor. Dentre as várias aplicações, destacam-se o uso em ciências biológicas. Esta é uma técnica analítica, não seletiva, na qual se registra o efeito do fluxo de calor produzido por um processo no metabolismo microbiano, que ocorre em uma cultura. Este efeito pode ser registrado continuamente sem perturbar o processo. Neste contexto, a microcalorimetria aplicada ao estudo de processos microbianos pode ser dividida em três campos: (a) identificação dos microrganismos; (b) estudos metabólicos; (c) efeitos de modificadores do processo metabólico, como por exemplo, antibióticos e pesticidas.⁶²

Os calorímetros mais amplamente utilizados em aplicação analítica microbiológica são os calorímetros isotérmicos de condução de calor. A capacidade para operar isotermicamente é importante porque os microrganismos podem ser monitorados a diferentes temperaturas, para condições ótimas de respiração e crescimento, sendo uma condição importante a natureza da interação antibiótico-microrganismo, como função da temperatura. Além disso, é importante ter condições isotérmicas porque o microrganismo cresce à temperatura constante e seu metabolismo e subsequente inibição são melhores compreendidos como função da temperatura.¹¹⁵

Os métodos microcalorimétricos de análise têm sido extensivamente revisados. A microcalorimetria biológica tem-se mostrado como uma técnica microbiológica com um futuro promissor,

particularmente em áreas onde os métodos analíticos clássicos são consumidores de tempo, laboriosos e de baixa precisão. Ainda existem poucos artigos sobre o efeito de drogas e microrganismos avaliados pelo método microcalorimétrico. Entretanto, os resultados têm sido apresentados com as seguintes características fundamentais: (a) a calorimetria apresenta melhor reprodutibilidade, sendo menor que 2%, quando comparada com o método clássico de difusão de agar que chega de 5-10%; (b) melhor sensibilidade; (c) maior rapidez sendo que os resultados calorimétricos são obtidos em menos de 10 h, enquanto que com a técnica clássica demanda 24 a 48 h; (d) uso de inóculo armazenado em condições padronizadas em nitrogênio líquido; além da (e) simplicidade do experimento. No entanto, para ser uma verdadeira substituta da técnica clássica de difusão em agar, a técnica microcalorimétrica deve ser capaz de operar com uma variedade significativa de microrganismos tal como na primeira, o que, até o presente, ainda não está garantido.¹¹⁵

Em contraste com os métodos espectrofotométricos, as investigações em sistemas bioquímicos e biológicos usando métodos calorimétricos, não requerem soluções opticamente límpidas, mas podem ser usados sistemas não transparentes, tais como, misturas ou suspensões de tecidos e células e outros materiais particulados.¹¹⁵

É sabido que culturas de microrganismos quando crescem ou metabolizam, produzem perfis de curvas calorimétricas que são freqüentemente conhecidos como curvas potência/tempo (dQ/dt versus tempo). Muitos estudos do efeito térmico produzido por microrganismos em crescimento, como função do tempo, originam curvas simétricas ou hiperbólicas na forma de sinos. O crescimento de uma

população homogênea de células dispersas em um meio líquido apropriado para o crescimento, é descrito por um aumento exponencial da densidade celular. A velocidade com que produz o efeito térmico se manifesta, e então, pode ser descrito pela mesma função exponencial. Quando o crescimento exponencial é limitado pela fonte de energia, a velocidade de produção do efeito declina quando o substrato é exaurido e retorna para um valor básico. Estes tipos de curvas foram obtidas na degradação da glicose na ausência e presença de pesticidas e também na presença de sulfato de cobre.¹¹⁶

É de conhecimento que a produção de um efeito térmico envolvendo sistemas vivos é um fenômeno universal.⁶² Assim, o uso da microcalorimetria de condução de calor no estudo das interações de microrganismos é baseado na seqüência de eventos químicos, que resultam no metabolismo e evolução de calor, o qual é registrado em curvas calorimétricas. Dessa maneira, as medidas dos efeitos térmicos envolvidos durante o processo metabólico constituem um balanço energético de diferentes processos ocorridos no sistema, em determinadas condições ambientais. Como conseqüência, a monitoração do efeito térmico no metabolismo microbiano da glicose no solo pode ser acompanhada pela técnica calorimétrica.

Em outras investigações, estudou-se os parâmetros na cinética de degradação da glicose no solo.⁹⁰ O efeito térmico e a quantidade de células em atividade permitiram a quantificação dos parâmetros cinéticos e do crescimento microbiano no solo. Estes experimentos confirmaram que a evolução de calor é proporcional à quantidade de glicose degradada e ao aumento na biomassa viável, ou seja, aquela que se encontra em atividade no solo.⁹⁰ Estes valores

cinéticos juntamente com resultados de estudos anteriores⁸⁵ sugerem que a concentração de glicose é o fator que limita o crescimento microbiano, o qual pode estar cineticamente limitado pelo transporte do açúcar no sistema.

Várias propriedades físicas e químicas do solo podem afetar a atividade dos microrganismos, dentre elas, a umidade, porosidade e aeração. Estudo envolvendo o teor de umidade na degradação da glicose no solo demonstrou por calorimetria que o melhor valor encontrado em resposta à atividade microbiana é a umidade de capacidade máxima de retenção de água no solo.⁸⁹ Desse modo, com a intenção de testar o efeito da umidade sobre o nosso sistema, realizamos experimentos comparativos referentes a 60% da capacidade máxima de retenção de água no solo, ou seja 38%, e também 20%. Assim, esses resultados foram comparados com a umidade de 53% utilizada em nossos experimentos. Os resultados desta etapa podem ser observados na figura 14.

Nesta figura podemos observar que a umidade de 20% (C) é relativamente baixa na obtenção das condições ótimas para a realização da atividade microbiana. Por outro lado, o valor de 53% (B) está muito próximo de 38% (A), o que representa uma umidade de trabalho satisfatória, permitindo tanto o desenvolvimento de microrganismos aeróbios como também anaeróbios

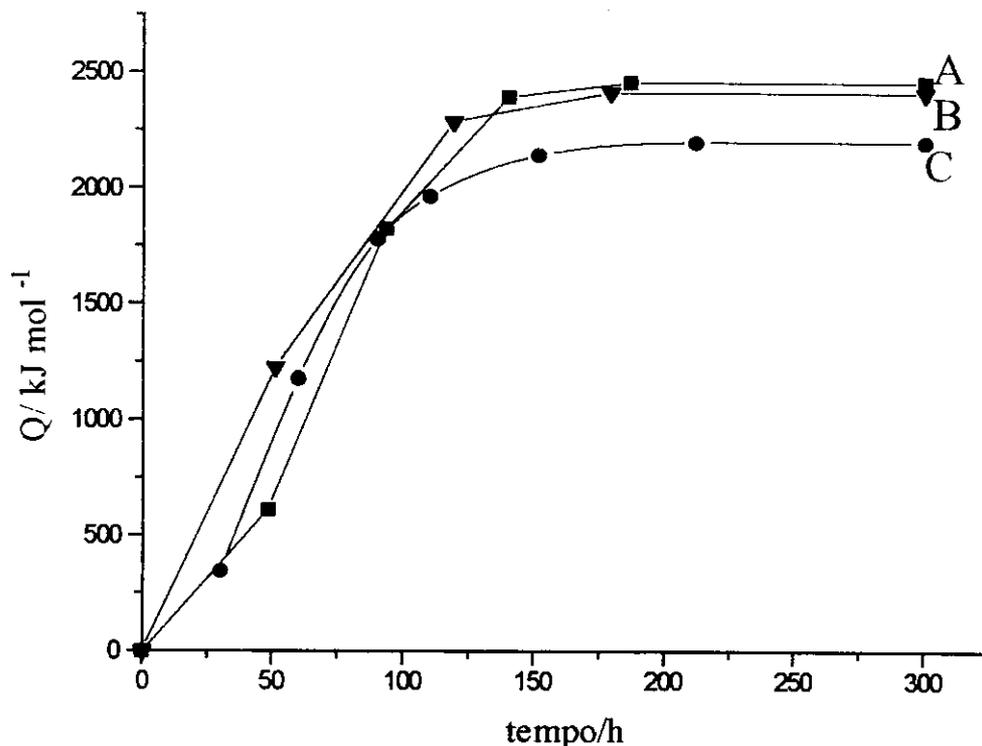


Figura 14 - Resultados da degradação microbiana em amostras contendo 1,50 g de latossolo roxo, 6,0 mg de glicose e 6,0 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na presença dos seguintes teores de umidade (A) 38, (B) 53 e (C) 20% obtidas a partir das curvas calorimétricas a 298K.

É bom lembrar aqui, que em cada experimento, os pontos das curvas calorimétricas foram obtidos a partir de uma única curva, ou seja, cada curva (A,B, ou C) foi dividida em várias áreas, cada qual correspondente a um determinado tempo. Assim, calculou-se as áreas com um planímetro manual. A partir desse resultado e de um fator de correção, os valores obtidos foram convertidos em kJ/mol de glicose e correlacionados no gráfico como função do tempo.

É de conhecimento que os microrganismos ocorrem em grande quantidade no solo (bactérias 10^8 e fungos 10^6 organismos/g de solo), embora parte destes apresentem-se na forma dormente, ou seja, inativa por causa da deficiência de fonte de energia ou fatores de crescimento. No nosso estudo, as bactérias e fungos isolados encontram-se na ordem de 10^4 e 10^3 organismos/g de solo respectivamente, demonstrando que a densidade destes microrganismos no solo é baixa. Isto é justificável pois, o solo sofreu tratamento após a coleta: foi seco ao ar por várias semanas e estocado à temperatura ambiente por três meses.

As amostras compostas do solo estudado foram obtidas de 0-5 cm de profundidade. Nesse caso, o metabolismo no topo dos solos é principalmente aeróbio. O oxigênio é consumido e produz-se dióxido de carbono no processo respiratório. Desse modo, foram isoladas bactérias e fungos em ambiente aeróbio, porém, algumas delas poderiam ser classificadas eventualmente como aeróbicas facultativas, as quais em condições de anaerobiose podem desenvolver metabolismo anaeróbico. Estas demonstraram ser bastante resistente ao baixo teor de umidade, pois resistiram ao tratamento de secagem e estocagem do solo, como foi explicado. Procuramos colher células de culturas desenvolvidas na fase de crescimento exponencial, de maneira a evitar mudanças em sua atividade. Estas variações estão associadas com a velocidade de crescimento e formação de produtos metabólicos secundários.

Outro problema encontrado em processos de batelada é trabalhar com ampolas calorimétricas de volume pequeno sem agitação. Nesses casos, a difusão do oxigênio é limitada para as culturas que estão se desenvolvendo no sistema, de tal maneira que as condições dos experimentos permitem a anaerobiose. Neste estudo, a capacidade

máxima em volume da ampola é de 5,0 cm³. Neste sistema, se aplicarmos a equação dos gases vamos obter uma massa de oxigênio disponível na atmosfera da ampola de 1 mg. Portanto, neste caso, as ampolas utilizadas devem conter tampas adaptadas com polietileno para permitir troca gasosa, se desejarmos o desenvolvimento de microrganismos aeróbios, caso contrário estaremos favorecendo a anaerobiose.

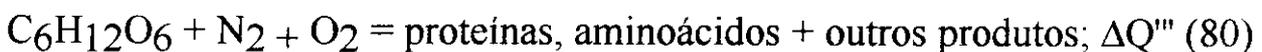
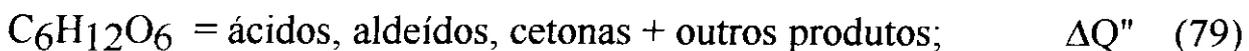
Uma maneira de se verificar o metabolismo dos microrganismos é por meio da atividade respiratória no solo, estudando-se a liberação de dióxido de carbono. Essa atividade depende da umidade do solo, temperatura e varia com os tipos de solos, teor de argilas, matéria orgânica, grupos de microrganismos, vegetação, entre outros.²

Desse modo, a liberação de dióxido de carbono tem sido utilizada com um dos parâmetros na indicação do metabolismo biológico. Encontra-se nessa área estudo calorimétrico envolvendo a liberação daquele gás por bactérias, no qual suas determinações são feitas por meio de eletrodo seletivo modificado de membrana enzimática, e a inibição do processo respiratório é verificada pela introdução de drogas ao sistema, a qual é seguida via calorimetria.⁶³

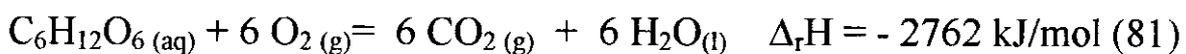
No nosso estudo, as culturas isoladas desenvolveram um metabolismo aeróbico e anaeróbico por causa da deficiência na difusão do oxigênio, ocasionada pelo teor da umidade de 53%. Porém, o oxigênio encontra-se no meio em pequena quantidade, proveniente da água e dos agregados minerais e orgânicos, os quais são capazes de aprisionarem a fase gasosa.

Essas culturas são capazes de adaptações às condições adversas para metabolizar a glicose, onde parte do efeito térmico produzido no processo é devido (a) à fase respiratória, (b) à fase

produzido no processo é devido (a) à fase respiratória, (b) à fase anaeróbica (c) à formação de produtos secundários e de biomassa microbiana. Estas etapas podem ser representadas pelas seguintes equações:



Em nossos estudos foram realizados experimentos envolvendo a adição de 6,0 mg de glicose e 6,0 mg de sulfato de amônio no solo, sendo que a degradação da glicose foi praticamente total acima de 250 h e o efeito térmico observado está na faixa de 2000 a 2500 kJ/mol de glicose. Desse modo, a degradação da glicose atinge a faixa de 71 a 89% considerando sua conversão até dióxido de carbono segundo a eq.(81).⁸⁵



A curva de degradação da glicose até saturação do sistema, para massas diferentes de nutrientes, é mostrada na figura 15.

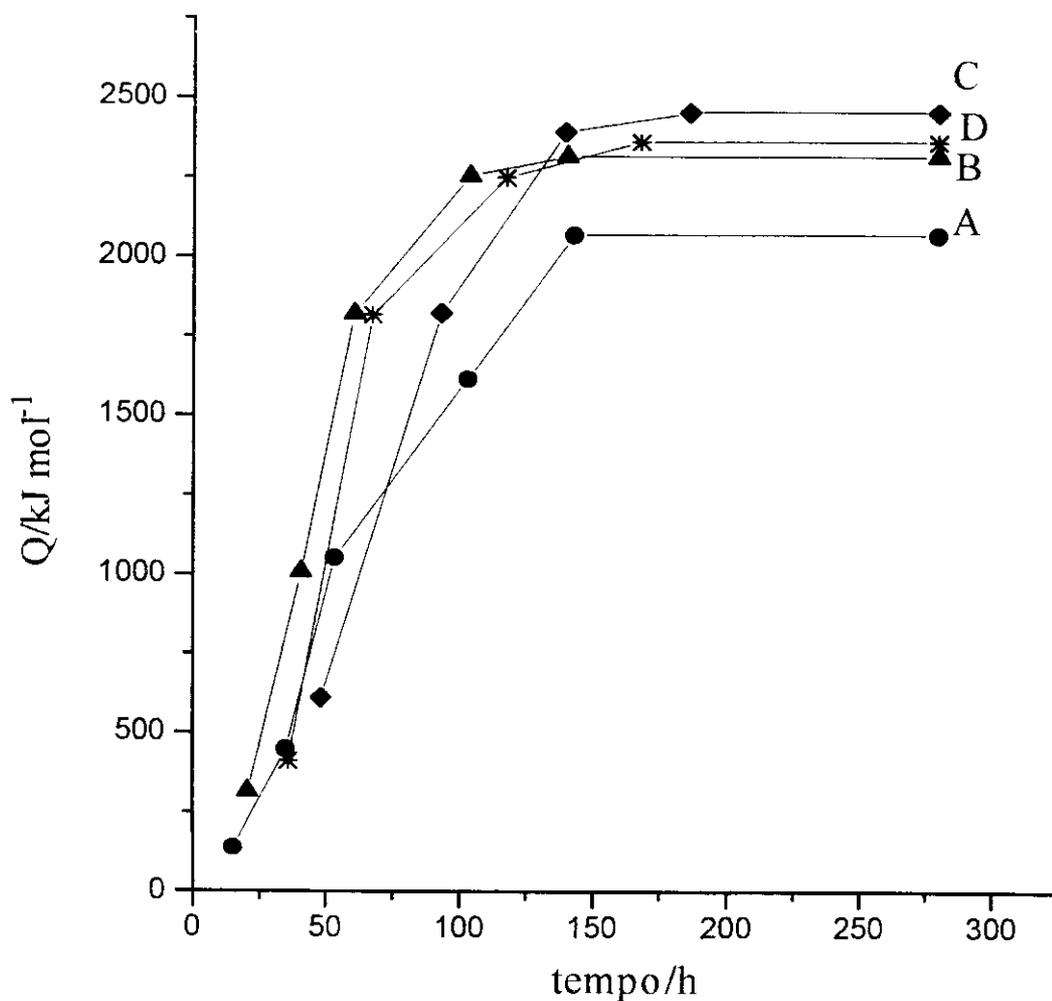


Figura 15 - Resultados das curvas calorimétricas na degradação microbiana em amostras contendo 1,50 g de latossolo roxo com umidade de 53% e quantidade variável de x mg da glicose em presença de x mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sendo x: (A) 2,0; (B) 4,0; (C) 6,0; e (D) 10,0 mg a 298K.

Nesta figura 15 podemos observar que o aumento da quantidade de nutrientes acarretou em aumento do efeito térmico, sendo que os valores de 6,0 e 10,0 mg são valores bastante próximos, como é mostrado acima. Podemos perceber que em todos os casos ocorreu saturação máxima do sistema no período de 300 h, correspondente a 12 dias.

Outro aspecto abordado foi estudar separadamente o comportamento de bactérias e fungos isolados do LR. Nesse caso, o efeito térmico produzido pela inoculação das bactérias no solo no período de uma semana mostrou que as isoladas em meio de extrato de solo, 1^a bactéria, são capazes de degradar grande quantidade da glicose, $\Delta Q = 2185$ kJ/mol, enquanto que aquelas que se desenvolveram em meio restrito, meio de King, 2^a bactéria, apresentaram um baixo efeito térmico, $\Delta Q = 413$ kJ/mol. A inoculação de ambas mostrou que existe um efeito competitivo, $\Delta Q = 759$ kJ/mol. Os fungos apresentaram atividades intermediárias na degradação da glicose nesse período, sendo $\Delta Q = 921$ kJ/mol para o 1^o fungo e $\Delta Q = 1183$ kJ/mol para o 2^o fungo.

Esses resultados calorimétricos obtidos na degradação da glicose, pelas bactérias e fungos isolados do solo, são mostrados na figura 16.

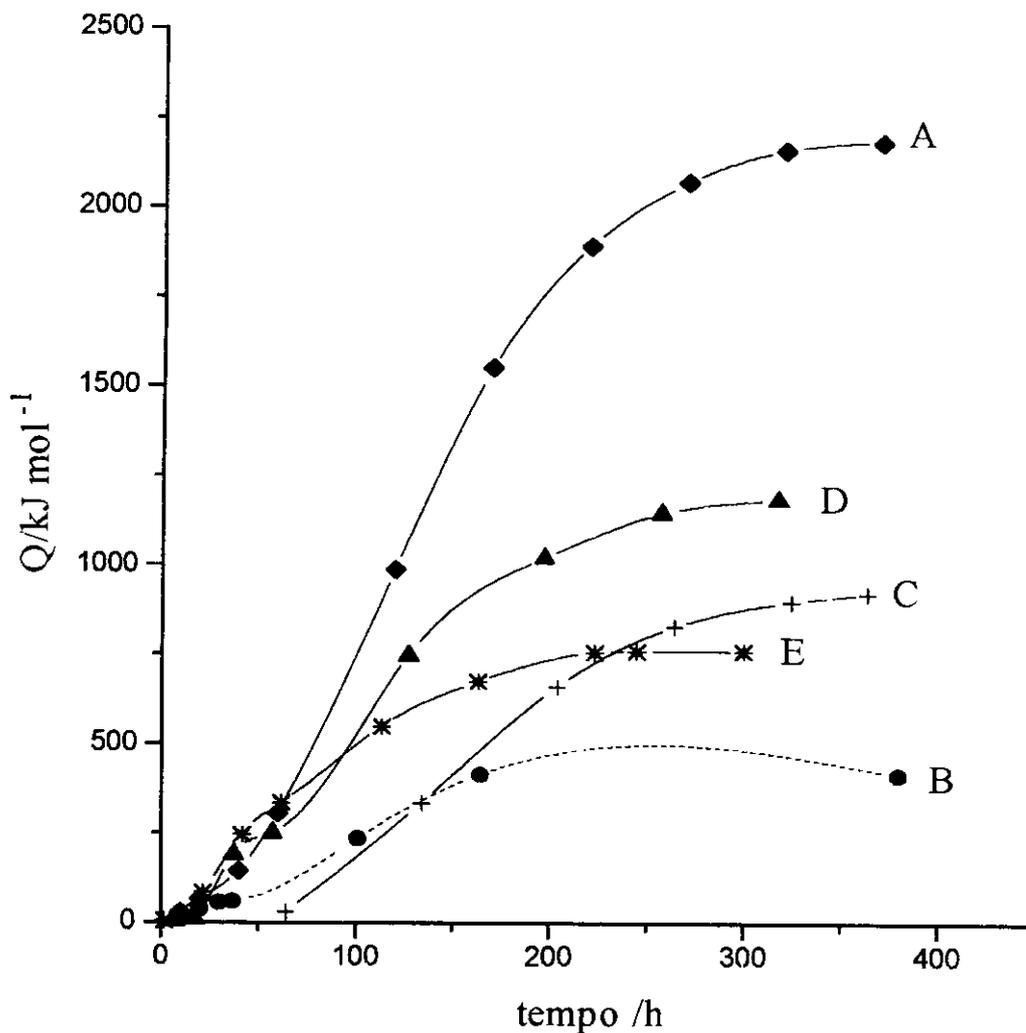


Figura 16 - Curvas calorimétricas na degradação microbiana de 6,0 mg de glicose na presença de 6,0 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pelas bactérias (A) desenvolvidas em extrato de solo, 1ª bactéria, e (B) meio de B. de King, 2ª bactéria; (C) 1ª e 2ª bactérias, (D) 1º fungo e (E) 2º fungo desenvolvidos no meio de BDA e inoculados em latossolo roxo autoclavado em 120°C por 20 minutos a 298K.

Outro aspecto explorado nesse trabalho foi a aplicação da calorimetria na degradação microbiana de compostos amplamente utilizados na agricultura convencional.

Este aspecto tem ultimamente sido levado em consideração pelo fato de que, depois da segunda guerra mundial, com o crescimento da indústria química, a produção de compostos sintéticos aumentou drasticamente. Dessa maneira, o manuseio e a distribuição desses compostos não foram acompanhados pelo aumento do conhecimento científico nessa área. Como resultado, nossa sociedade pouco conhece sobre os efeitos ambientais e da saúde pública ocasionados por essas substâncias. Nesse sentido, a toxicologia tem procurado estabelecer relações entre as substâncias e seus efeitos. Assim, tem-se discutido princípios gerais com a finalidade de responder muitas questões acerca dos efeitos desses compostos. Sob outro aspecto desta discussão, é recente o conhecimento da potencialidade que certos compostos exercem, tanto benéficos, com vasta aplicação farmacêutica e na agricultura, quanto prejudiciais em vários setores que atingem diretamente ao homem. No segundo caso, vários compostos causaram problemas na contaminação de águas e solos, como por exemplo, o DDT [1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2, triclороetano]. Por estes motivos, questiona-se o efeito que determinado composto pode ocasionar e se há alguma maneira de ser detectada mudanças nas atividades biológicas. Nesta área, são reconhecidas as limitações do nosso conhecimento.¹¹⁷

Nesse caso, as investigações sobre as propriedades químicas e interações ambientais de compostos orgânicos adicionados ao solo podem fornecer informações sobre as alterações das atividades microbianas, e conseqüente contaminação ambiental ou a poluição. Neste

contexto, é interessante conhecer o efeito causado por um composto em determinada concentração no solo.

Sob outro aspecto, todos os organismos, de maneira a sobreviver no ambiente em que se encontram, precisam desenvolver mecanismos de seleção dos elementos necessários para a realização de suas funções bioquímicas e conseqüente existência. Assim, todos os organismos vivos, microrganismos em particular, mostram habilidade natural para seleção dos elementos químicos, porém estes são altamente dependentes da geoquímica e dos compostos orgânicos presentes em suas vizinhanças. A adição de qualquer composto ao solo ou alteração ambiental, pode provocar um efeito, causando drástica mudança sob um certo período de tempo, envolvendo não somente os microrganismos presentes, como também as espécies futuras. Neste sentido, alguns processos envolvem a tolerância ou modificação de certos compostos no ambiente.

Em termos de toxicidade de substâncias, podemos dizer que para sua avaliação é necessário conhecer seus efeitos destrutivos sobre os tecidos, organismos ou processos biológicos. Neste sentido, o efeito causado depende do tipo de organismo exposto, quantidade de substância e o procedimento adotado na exposição. Deste modo, a toxicidade ambiental envolve vários aspectos, como por exemplo, as condições, os efeitos e a exposição dos organismos para os contaminantes no ar, água ou solos.

Sob outro enfoque, a toxicologia em termos químicos, é a ciência que estabelece interrelações entre as substâncias químicas com os tecidos biológicos e organismos vivos. As transformações bioquímicas dessas substâncias em organismos vivos devem ser consideradas de

acordo com a natureza química dos reagentes e produtos, além dos efeitos das suas propriedades químicas em influenciar as biotransformações. Neste aspecto, a estrutura das moléculas têm grande importância na atividade biológica. Nesse caso, se estabelece uma relação entre a atividade e a estrutura. Assim, poderia-se estudar por meio de curvas calorimétricas o conceito dose-resposta entre diferentes tipos de compostos, tipos de organismos, tipos de tecidos e populações de células. Deve-se tomar cuidado quanto à seleção da faixa dose-resposta utilizada, na qual organismos, ou populações, respondam de maneira específica, de modo a obter a curva dose-resposta. No curso desta discussão, não é desejável utilizar doses excessivas que provoquem a morte de toda comunidade. Neste contexto, dose subletal pode eventualmente ser eliminada ou metabolizada pelo sistema biológico presente nos microrganismos e como resultado ser detectada a curva pela técnica calorimétrica.

No nosso estudo, investigamos a resposta biológica por calorimetria, na degradação da glicose quando adicionamos separadamente ao sistema compostos com estruturas diferentes, como o paraquat, diquat e fosfamidon. Os dois primeiros foram escolhidos devido à sua grande aplicação e utilização na agricultura com herbicidas do tipo mata mato, e o último devido à sua função diferenciada de acaricida.

Na calorimetria foram realizados os experimentos utilizando 6,0 mg de glicose e quantidades variáveis de diquat (dibrometo de 1,1'-etileno-4,4'-bipiridínio), paraquat (dicloreto de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridínio) e fosfamidon (2-cloro-2-dietilcarboil-1-metilvinila). Calculamos a quantidade de glicose consumida até dióxido de carbono em função da quantidade do herbicida adicionado. Os resultados obtidos

mostraram que o consumo de glicose na presença de paraquat foi de 73 a 83%, diquat 47 a 60% e fosfamidon 39 a 78%. Assim o efeito térmico resultante da ação desses compostos orgânicos no solo pode ser observado na figura 17.

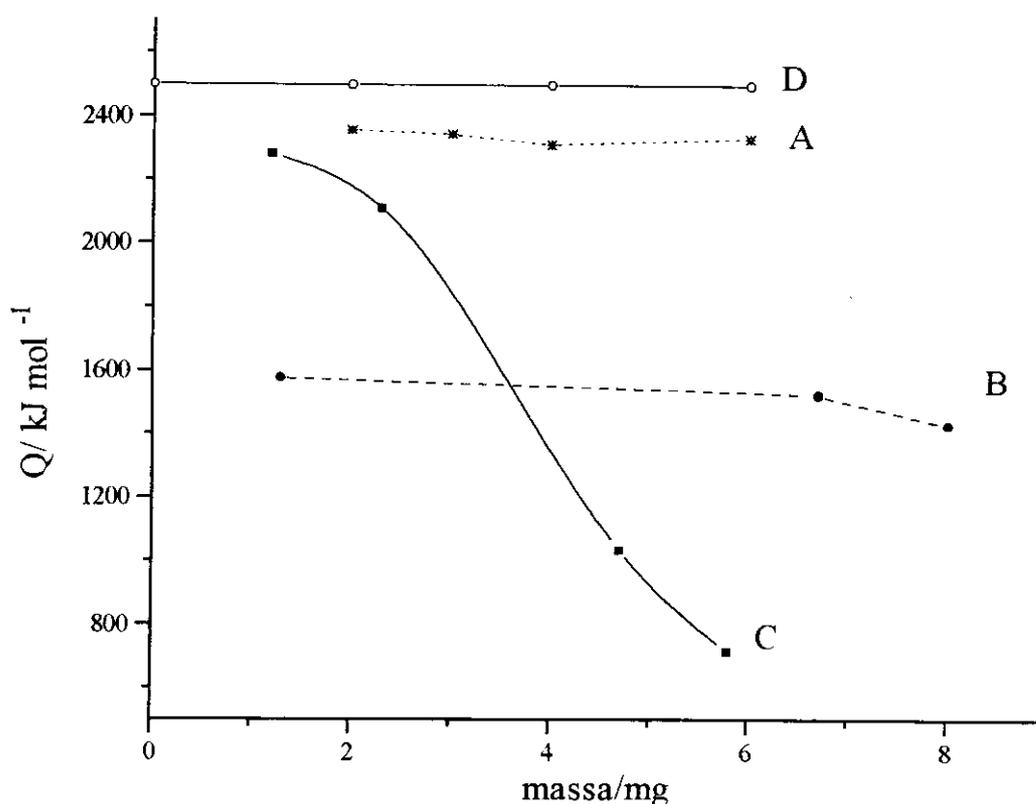


Figura 17 - Resultados calorimétricos dos diferentes efeitos causados nas curvas da degradação microbiana no solo em presença de massa variável dos herbicidas, (A) paraquat e (B) diquat, e do fungicida, (C) fosfamidon quando comparados com (D) amostras de 1,50 g de latossolo roxo, contendo 6,0 mg de glicose e 6,0 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 298K.

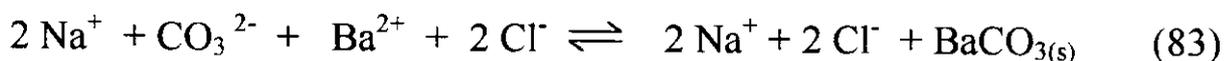
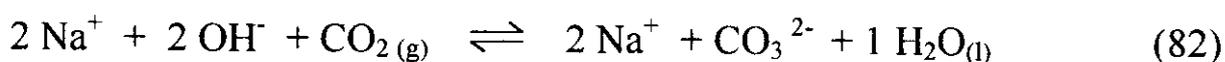
Observamos na figura 17 que diferentes estruturas resultam em grandes diferenças no efeito térmico. Assim, as características de cada composto influenciou o tipo e intensidade dos efeitos tóxicos. Neste caso, duas características são importantes: a forma da molécula e a habilidade do composto em ser polarizado. Neste contexto, os compostos bupiridínicos, paraquat e diquat são polarizáveis, bastante solúveis em solução aquosa e apresentam forte adsorção na superfície de solos e argilas.¹¹⁸

Podemos verificar também que o tipo de curva resultante para os herbicidas bupiridínicos, paraquat e diquat são semelhantes. O efeito térmico para o diquat é menor em relação ao paraquat, demonstrando seu efeito inibidor no solo. O aumento de massa do fosfamidon provocou um acentuado decréscimo no efeito térmico e alteração da curva efeito térmico versus massa. É bom lembrar aqui, que o efeito térmico inibidor foi comparado com o efeito produzido em amostras de solo com 6,0 mg de nutrientes.

Deste modo, podemos dizer que diferentes compostos exercem diferentes influências sobre a atividade dos microrganismos no solo, e que em todos os casos, a concentração do composto adicionado não excedeu a concentração letal às comunidades presentes neste sistema. Neste sentido, já foram realizados experimentos calorimétricos anteriores sobre a influência do sulfato de cobre no desenvolvimento de microrganismos do solo.¹¹⁶ Outros tipos de dados deverão ser ainda testados para compostos semelhantes, com a finalidade de se obter correlações.

4.6. Medidas respirométricas

Além das medidas calorimétricas realizamos estudos sobre a liberação de dióxido de carbono do LR, nas mesmas condições desenvolvidas pela calorimetria, em trabalho conjunto com o Instituto Agronômico de Campinas, junto a Seção de Microbiologia do Solo com o acompanhamento de um profissional especializado em microbiologia do solo. É sabido que por meio de suas atividades os microrganismos liberam quantidades de compostos orgânicos e inorgânicos nos substratos. Algumas destas substâncias podem ser complexadas na superfície dos solos. Estes contribuem nos processos de lixiviação, agregação e estabilização das partículas, governando o movimento do ar e água no solo. Neste contexto, o dióxido de carbono é um dos principais produtos do metabolismo dos microrganismos do solo, sendo que as medidas de liberação deste gás têm sido utilizadas como medidas da atividade microbiana. É de se esperar que a produção de CO₂ seja influenciada pela temperatura, aeração e tipos de reações no solo. Nestas condições, as medidas de evolução de CO₂ foram realizadas em recipiente vedado, de tal maneira que o gás liberado do solo reagiu com uma solução de hidróxido de sódio. Neste caso, após um período de tempo determinamos a concentração da soda na presença de cloreto de bário por meio de titulação com ácido clorídrico. As reações envolvidas nesse processo estão representadas a seguir:





Desse modo, a liberação de dióxido de carbono está relacionada com a degradação de glicose, a partir da equação química (81) representada anteriormente. Os resultados, em termos de quantidade de glicose consumida, obtidas em 36 dias de experimentos, são mostradas na tabela 12.

Tabela 12: Massa de glicose (mg) consumida durante a degradação microbiana em 1,50g de latossolo roxo. A liberação do dióxido de carbono foi medida no sistema contendo 6,0 mg de glicose e 6,0 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em função do tempo em horas.

Tempo/h	24	144	240	360	504	864
Sistema						
referência	0,180	1,107	1,557	1,980	2,426	3,146
solo c/glicose	0,146	1,631	2,453	3,022	3,483	4,125
1ª bactéria	0,140	1,145	1,651	2,160	2,576	3,413
2ª bactéria	0,090	1,226	1,660	2,162	2,563	3,329
1ª e 2ª bactéria	0,135	1,080	1,616	2,133	2,522	3,216
1º fungo	0,086	1,226	1,649	2,122	2,601	3,186
2º fungo	0,106	1,265	1,766	2,160	2,482	3,162

O desvio padrão desta tabela 12 nas medidas de CO₂ produzido referem-se ao método de titulação de NaOH com HCl, estando na faixa de 1%. Em termos de consumo da glicose, efetuado na degradação microbiana, a tabela 12 pode ser melhor visualizada, representando-a em termos de percentual de glicose consumida, como está mostrado na tabela 13.

Tabela 13: Porcentagem de glicose (%) consumida pelos microrganismos presentes em amostras contendo 6,0 mg de glicose e 6,0 mg de (NH₄)₂SO₄ no latossolo roxo, obtido por meio da liberação de dióxido de carbono em função do tempo.

Tempo/h	24	144	240	360	504	864
Sistema						
referência	3,0	18,5	26,0	33,0	40,4	52,4
solo c/glicose	2,4	27,2	40,9	50,4	58,1	68,8
1 ^a bactéria	2,3	19,1	27,5	36,0	42,9	56,9
2 ^a bactéria	1,5	20,4	27,7	36,0	42,7	55,5
1 ^a e 2 ^a bactéria	2,3	18,0	26,9	35,6	42,0	53,6
1 ^o fungo	1,4	20,4	27,5	35,4	43,4	53,1
2 ^o fungo	1,8	21,1	29,4	36,0	41,4	52,7

Deste modo podemos perceber pelas tabelas 12 e 13 que no período de 864 horas (36 dias) os microrganismos isolados consumiram porcentagens diferentes de glicose, estando na faixa de 52,7 a 56,9 %, sendo percebido que os fungos apresentaram atividade menor em relação as bactérias, e o solo sem nutrientes apresentou 52,4%. Neste caso o sistema, solo com glicose apresentou valores maiores (68,8%), implicando em quantidades maiores de microrganismos. Estes resultados podem ser visualizados nas figuras 18, 19 e 20.

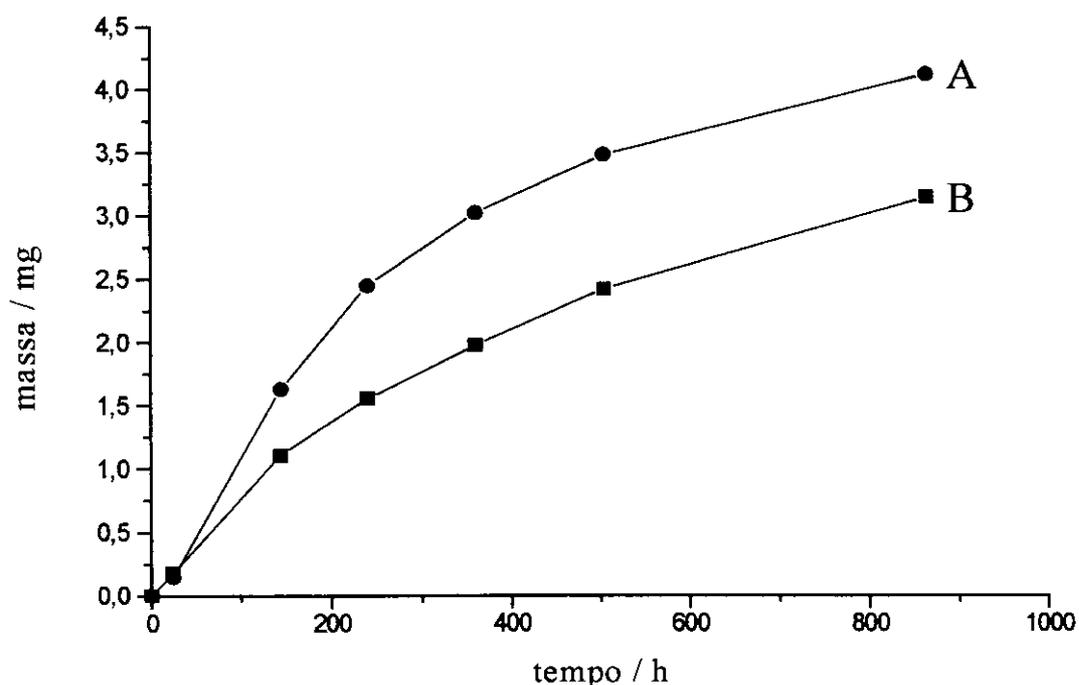


Figura 18 - Medidas respirométricas do consumo da glicose em amostras de latossolo roxo com 53% de umidade, por meio da respirometria no sistema contendo (A) 6,0 mg de glicose e 6,0 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e (B) referência, a temperatura de 308 K.

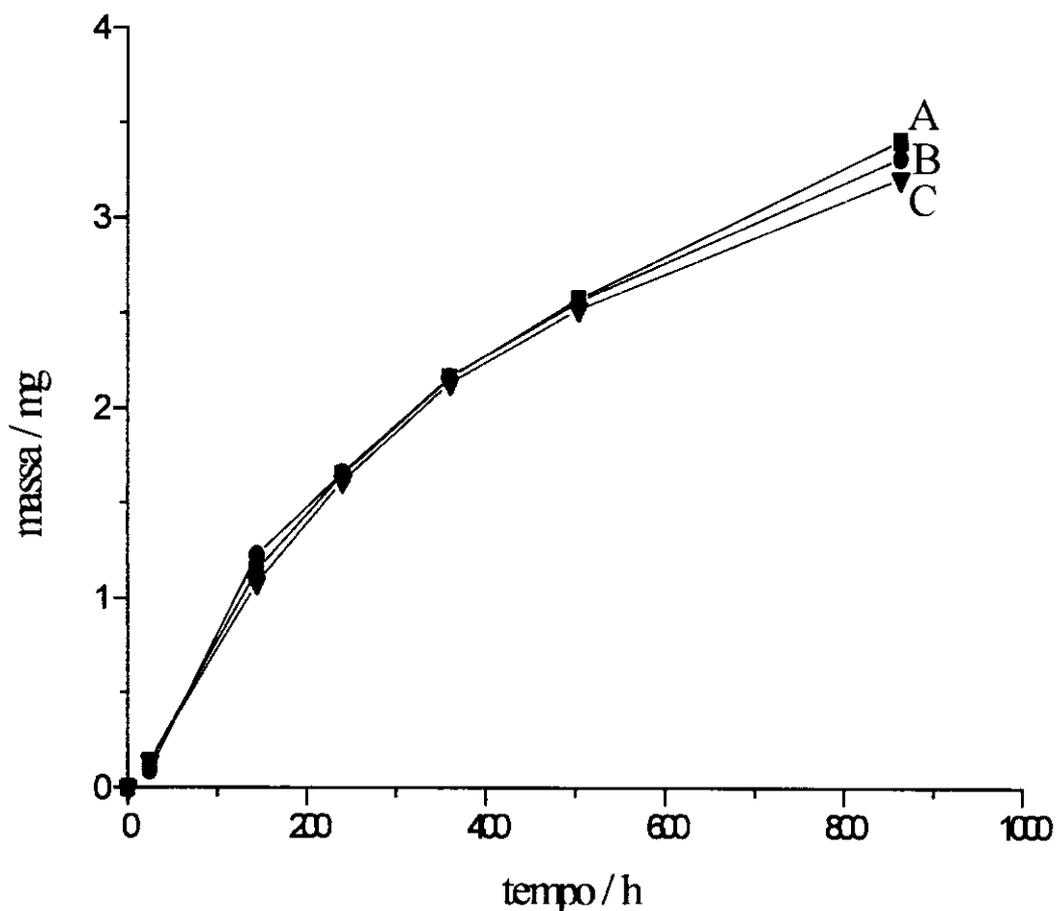


Figura 19 - Resultados respirométricos do consumo da massa de glicose em amostras contendo 1,50 g de latossolo roxo esterizado em autoclave, 6,0 mg de glicose e 6,0 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para bactérias desenvolvidas em: (A) extrato de solo, 1ª bactéria; (B) mistura de ambas, 1ª e 2ª bactérias e (C) meio de B de King, 2ª bactéria na temperatura de 308 K.

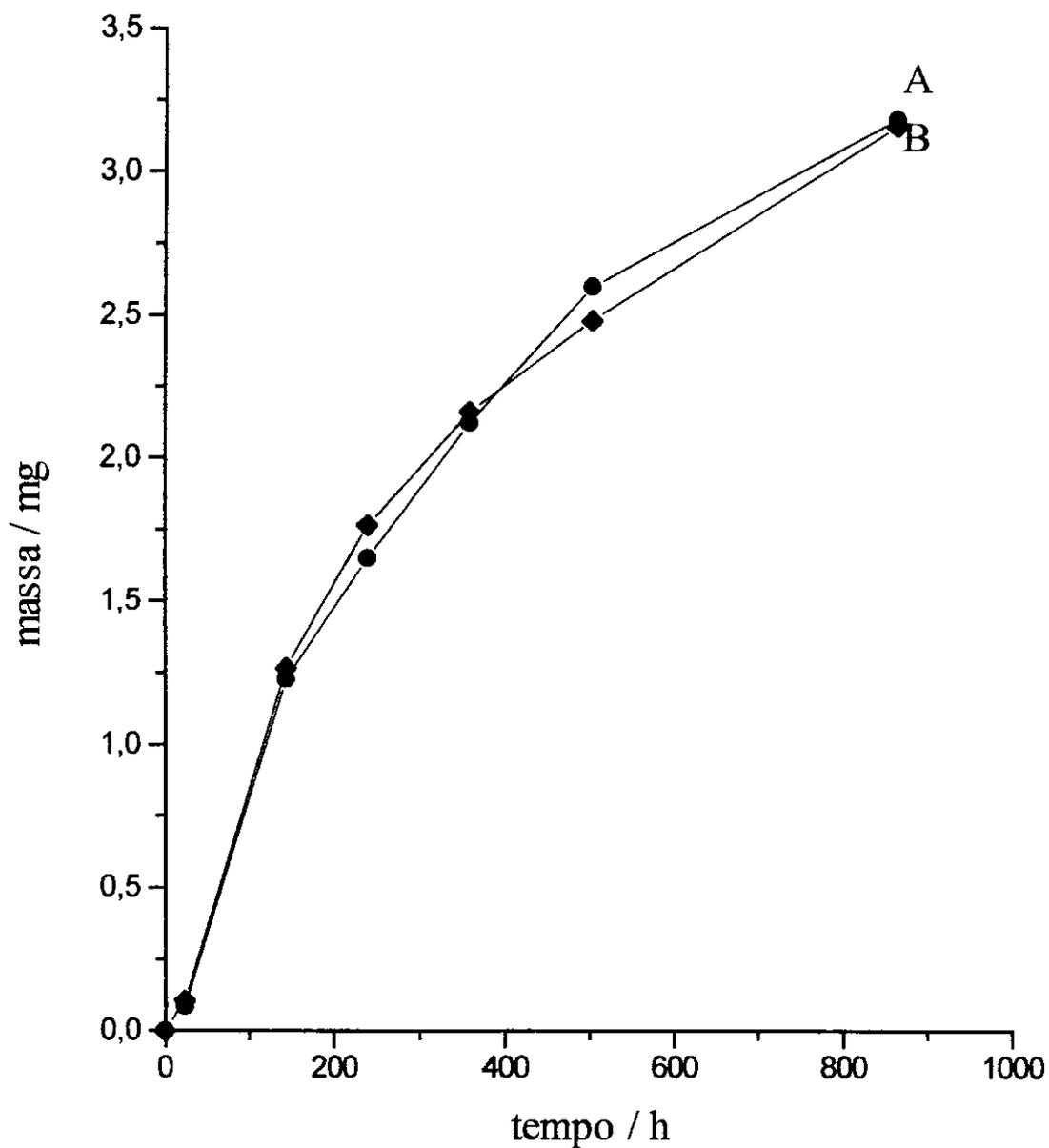


Figura 20 - Resultados da respirometria com massa de glicose consumida em função do tempo, em amostras de latossolo roxo autoclavadas, contendo 6,0 mg de glicose e 6,0 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na presença de fungos desenvolvidos em BDA para o (A) 1° e (B) 2° fungo.

Podemos perceber na figura 18 que o solo com água (referência) tem grande contribuição, pois representa 76% em relação ao solo com nutrientes, demonstrando que o processo respiratório ocorre sem a degradação da glicose e pode ser resultante de outros processos envolvidos no sistema, como é de se esperar pela própria existência da população microbiana no solo.

Da figura 19 percebemos que a atividade respiratória das bactérias e misturas delas estão muito próximas, representando uma diferença de 3 a 5 % entre si, o que pode estar dentro da faixa de erro de determinação de dióxido de carbono. O mesmo comportamento pode ser observado para os fungos, que estão apresentados na figura 20.

Para comparação dos resultados calorimétricos e respirométricos foram feitas as seguintes considerações na respirometria: (a) 100 % do processo representa toda glicose consumida (6,0 mg); (b) dos dados obtidos subtraiu-se o valor do branco (solo sem glicose). Assim, podemos mostrar que em 360 horas de experimentos, temos os respectivos resultados calorimétricos e respiratórios, em porcentagens de consumo de glicose: 87,7 e 17,4 para solo com nutrientes; 78,0 e 3,0 para 1ª bactéria; 14,7 e 3,0 para 2ª bactéria; 32,9 e 2,4 para o 1º fungo; 42,2 e 3,0 para o 2º fungo, e, 27,1 e 2,6 para a mistura de 1ª e 2ª bactérias. Deste modo podemos dizer que os resultados calorimétricos foram sempre maiores do que os respirométricos, pois os primeiros representam valores diferenciais. Assim, podemos afirmar que as medidas calorimétricas nos fornecem o efeito global na degradação microbiana da glicose no solo, sendo que o processo respiratório tem contribuição na degradação completa da glicose no sistema.

4.7. Análise Térmica

As técnicas termoanalíticas tem sido definidas como sendo métodos nos quais se mede a variação de uma determinada propriedade física de uma amostra em função do tempo ou da temperatura. O tipo mais comum de experimentos empregando esta técnica é a “Termogravimetria Dinâmica”, em que se submete a amostra em um forno a uma variação constante de temperatura (controlada por um programador), enquanto uma balança monitora sua massa.¹¹⁹⁻¹²¹

O aparelho utilizado para a técnica é chamado “Termobalança” e para que se tenha resultados, é preciso que se originem produtos voláteis de sua decomposição térmica, ou que ocorra incorporação de átomos ou moléculas, provenientes dos gases da atmosfera do forno, respectivamente, aumentando ou diminuindo a massa original da amostra.¹¹⁹⁻¹²¹

A técnica de termogravimetria (TG) é essencialmente aplicável quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas num experimento, sendo seus resultados fundamentalmente de ordem quantitativa. Os resultados de uma medida de TG podem ser afetados por diversos fatores experimentais, motivo pelo qual alguns cuidados devem ser tomados quando da realização dos experimentos. Dentre eles, podem se destacar a velocidade de aquecimento, a massa da amostra, o fluxo do gás de arraste, o adensamento da amostra e a atmosfera do forno.¹¹⁹⁻¹²¹

Por outro lado, outra técnica para análise térmica usada em larga escala é a calorimetria diferencial exploratória ou de varredura (DSC), que se preocupa na determinação quantitativa dos fenômenos

térmicos.^{122,123} Nesse sentido é importante explorar seu potencial na área de solos. Associada a outras técnicas, o DSC poderá ser uma ferramenta muito útil em pesquisa e desenvolvimento por se tratar de uma técnica rápida e fornecer simultaneamente curvas características, variações de entalpias, temperaturas de mudanças de fases, entre outras informações, como por exemplo, o comportamento térmico dos compostos minerais e orgânicos presentes em solos. Além disso, requer pouca quantidade de amostra.^{122,123}

No curso dessa discussão, nosso estudo trata da análise térmica por meio de ambas as técnicas em latossolo roxo, solo sob vegetação de cerrado e também o efeito provocado pela ação de queimadas em latossolo roxo sob plantação de cana de açúcar.

Neste contexto, estudamos inicialmente o comportamento térmico do ácido húmico, pois este é um dos principais componentes encontrados na matéria orgânica dos solos. Assim, analisamos a estabilidade térmica do ácido húmico comercial (AHA) e posteriormente comparamos com ácido húmico extraído do latossolo roxo (AHSR) e solo sob cerrado (AHSC). Os resultados das medidas de TG são mostrados na tabela 14 e as curvas de TG e DSC do AHA podem ser observadas na figura 21.

Tabela 14. Resultados obtidos das curvas termogravimétricas de ácidos húmicos sob atmosfera de argônio (1) e ar sintético (2) com massa inicial da amostra (m), a perda de massa (pm) e a respectiva faixa de temperatura (Δt).

Amostra	m / mg	pm / %	$\Delta t/^\circ\text{C}$
AHA (1)	7,7510	14,4	0-92
		21,8	92-496
		34,9	496-793
		29,0	950 (resíduo)
AHSR (1)	11,7220	7,6	0-74
		21,7	74-354
		39,6	354-868
		31,1	950 (resíduo)
AHSC (1)	6,6990	3,6	0-130
		20,6	130-198
		33,0	198-800
		42,9	950 (resíduo)
AHA (2)	16,3780	11,9	0-102
		25,1	102-493
		37,1	493-800
		26,0	950(resíduo)
AHSR (2)	8,1720	3,1	0-160
		33,1	160-492
		45,4	492-791
		18,4	950 (resíduo)
AHSC(2)	11,9100	8,2	0-100
		76,4	100-432
		15,4	500 (resíduo)

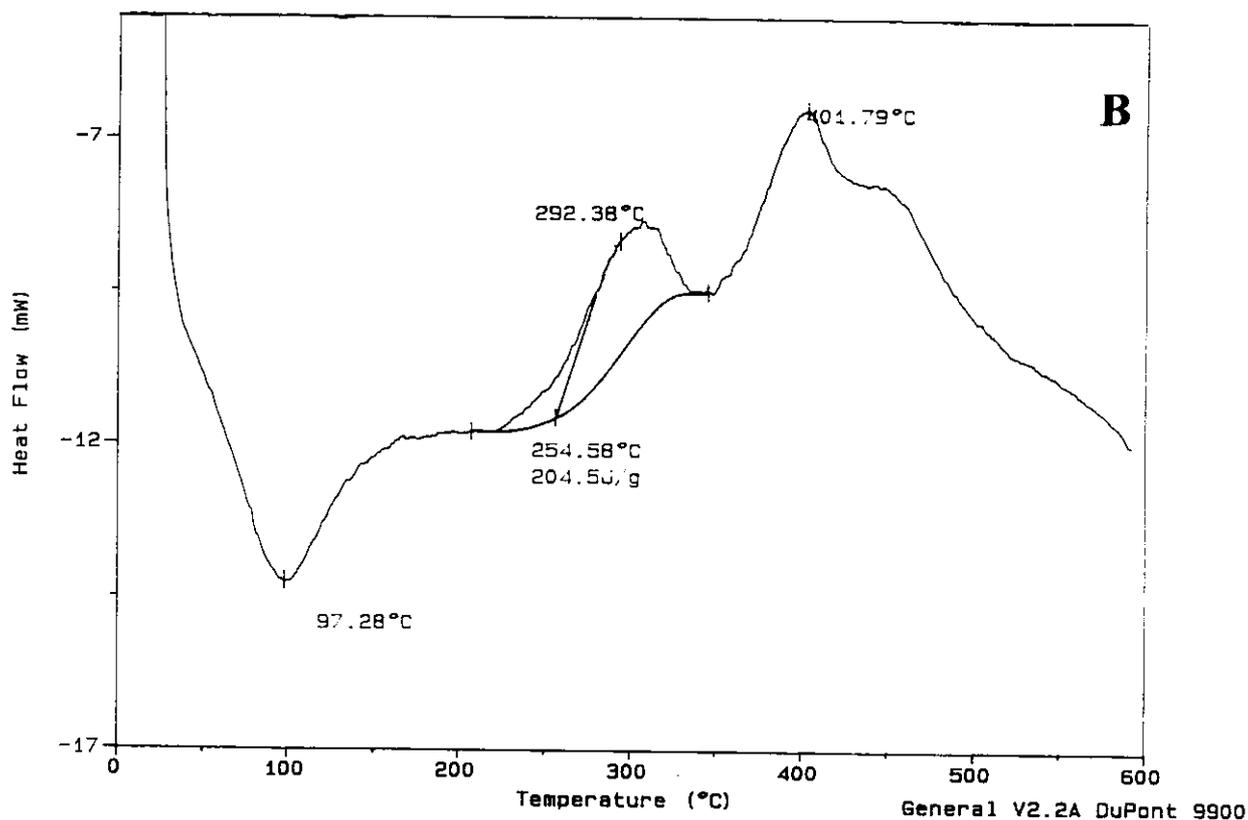
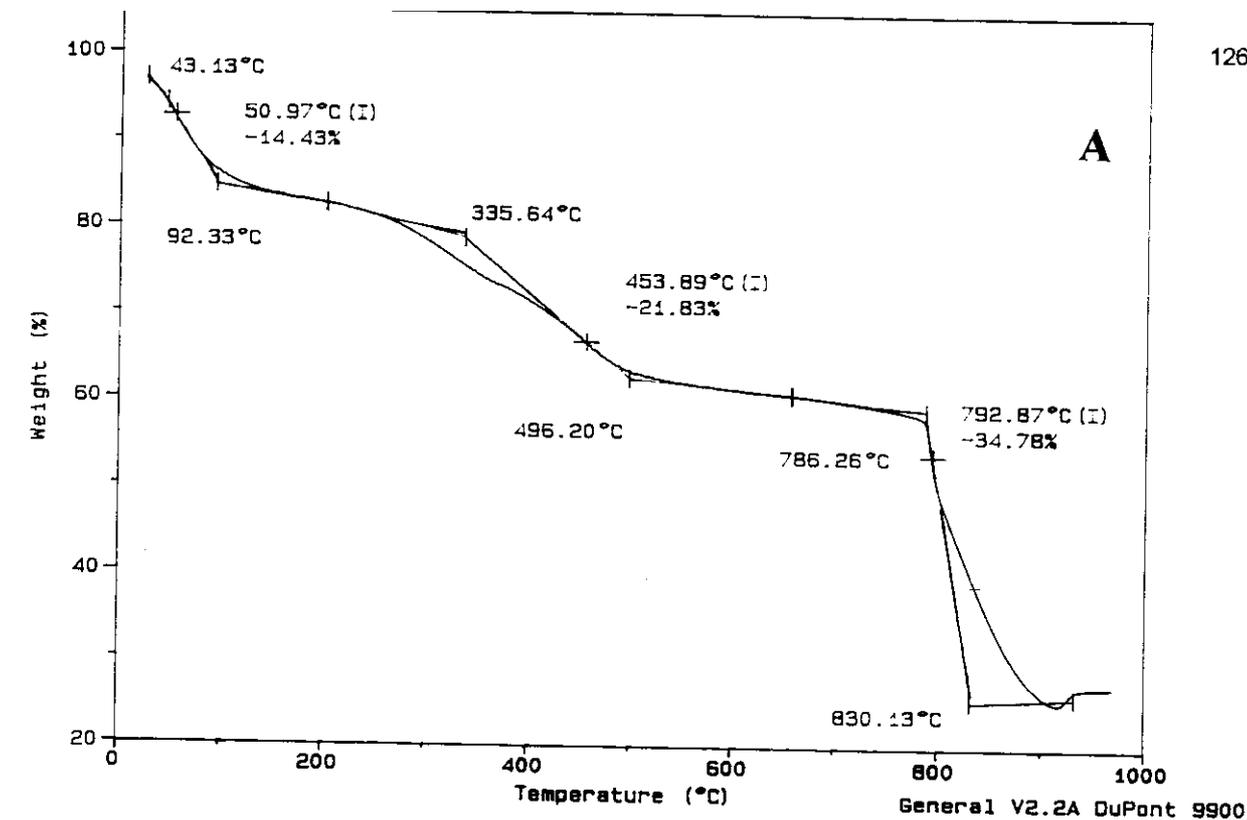


Figura 21 - Análises térmicas obtidas pela curva de (A) TG de 7,7510 mg de ácido húmico comercial, AHA e (B) DSC de 3,1400 mg do AHA. Ambas as curvas foram obtidas com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de argônio.

Dos dados obtidos em atmosfera de argônio, observamos três perdas de massa. O primeiro processo até 130°C refere-se a perda de água do material. Nesta faixa aparece também a fase de transição do ácido húmico.¹²⁴ Esse fenômeno é suportado pelo pico endotérmico que aparece na curva de DSC.

A segunda perda de massa de 130 a 500°C deve-se à decomposição da matéria orgânica "termolábil" do material podendo referir-se aos agrupamentos fenólicos, ligninas (monômeros, dímeros), alquilaromáticos, entre outros.¹²⁵ Na curva de DSC do AHA é observado um pico exotérmico de 200 a 350°C e outro pico largo de 350 a 500°C, referente à decomposição da matéria orgânica (MO), sendo que entre ambas há um pico endotérmico com máximo em 344°C. Este último pode referir-se ao ponto de fusão destes compostos orgânicos.^{124,125} A última perda de massa para o ácido comercial e extraído de LR ocorre de 800 a 950°C representando a MO com maior estabilidade térmica. A partir de 950°C é observado um resíduo de 18 à 43%. Este pode estar representado pelos biopolímeros, policíclicos aromáticos, os quais são compostos poliméricos resistentes à degradação, que apresentam longo tempo de permanência no solo.¹²⁵

Comparando os resultados referentes às curvas de TG (Tabela 14) observamos similaridade no comportamento térmico do AHA e AHSR, onde a mudança de atmosfera de argônio para ar sintético mostrou oxidação mais rápida e menor resíduo. A curva de TG do AHSC apresentou rápida e acentuada perda de massa de 200 à 900°C, a qual tornou-se mais representativa em ar sintético, demonstrando pequena quantidade de material orgânico no sistema.

As curvas de DSC do AHA e AHSR possuem similaridade, sendo que o AHSC possui picos mal definidos e uma contínua subida da linha base. Não foi observada mudança no tipo de curva de DSC com a variação na atmosfera de argônio e ar sintético.

A partir destes dados foi comparada a curva de TG e DSC de latossolo roxo e solo sob cerrado. Os resultados obtidos neste sistema são mostrados na tabela 15 e a curva de TG e DSC da amostra de latossolo roxo na figura 22.

Podemos verificar na tabela 15 que a primeira perda de massa até 100°C é devido a água adsorvida no solo. Isto é coerente pois as amostras apresentam teor de umidade em 1,3%. A segunda perda de massa ocorre na faixa de 200 a 500°C. Nesta faixa observa-se através da derivada da curva de TG do LR, dois picos bem definidos, referentes a perda de 12% da MO termolábil presente no solo. O resíduo de 87 % refere-se à matriz mineral (óxidos de Fe, Al, Mn, silicatos, quartzo, entre outros). Este resultado deveria ser coerente com o método de determinação da MO por titulação de $\text{Fe}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, que deu 3,3%. Isto não ocorre pois a determinação da MO por dicromato apresenta muitos interferentes e o método de extração do ácido húmico apresenta baixo rendimento. Além disto, as curvas de TG também podem estar representando transições de fases de argilo-minerais. Deste modo, os resultados obtidos pelos dois métodos são diferentes.

As curvas de DSC até 200°C, para os dois tipos de solos, em ambas atmosferas são análogas, apresentando um pico endotérmico referente à perda de água que deve também envolver a fase de transição do AH. Na faixa de 200 a 600°C a curva apresenta três

picos exotérmicos com ombros bem acentuados, referentes à decomposição da MO. Na temperatura de 520°C é verificado um pico endotérmico, provavelmente referente à matriz mineral (como por exemplo, conversão de compostos inorgânicos) e em 560°C outro pico endotérmico característico, que corresponde ao quartzo.¹²⁶

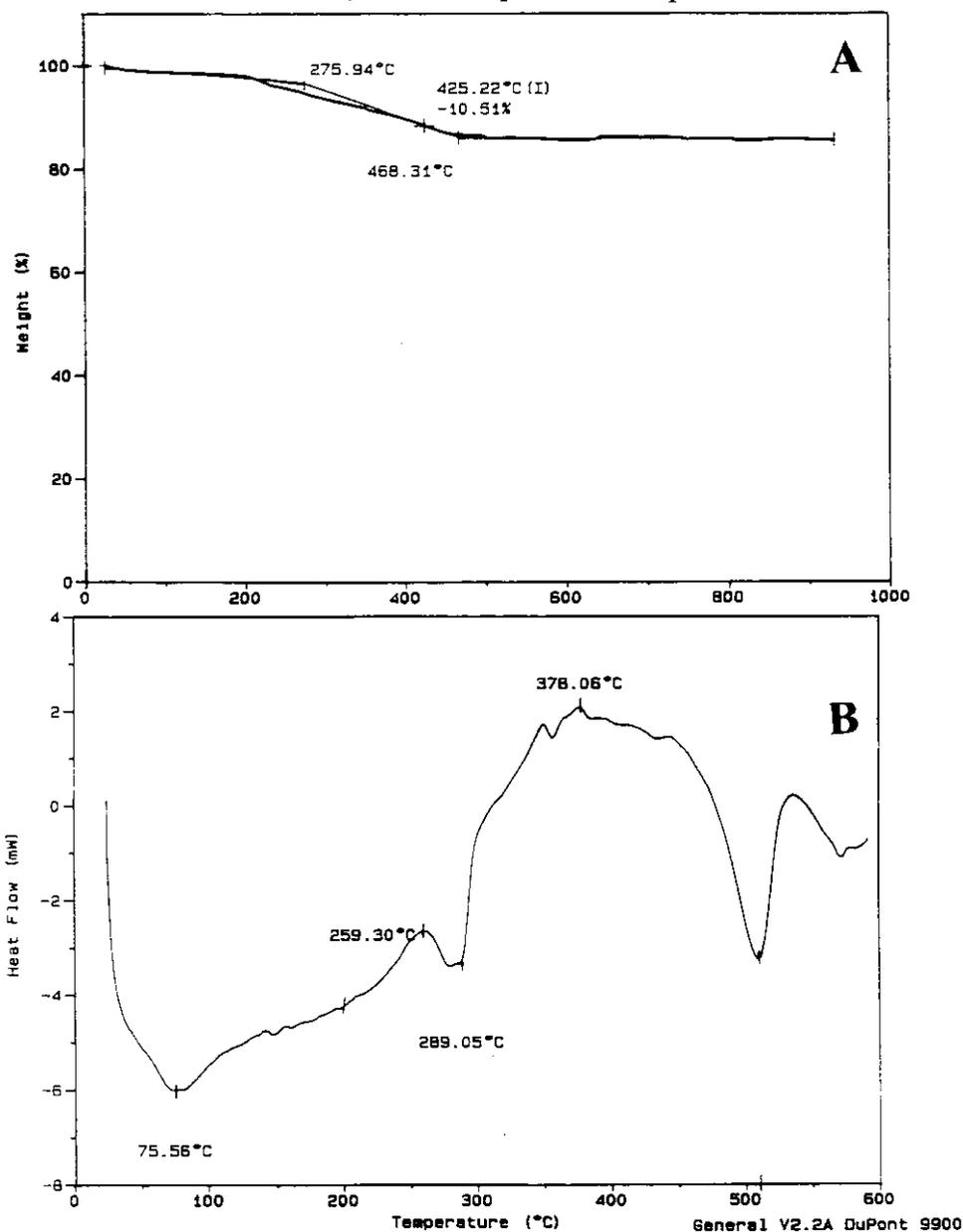


Figura 22 - Curvas resultantes das análises térmicas do latossolo roxo para as curvas de (A) TG para 10,486 mg e (B) DSC para 10,0900 mg de solo. Ambas as curvas foram obtidas com velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ em atmosfera de fluxo de argônio.

Tabela 15. Resultados das curvas termogravimétricas de LR e SC em relação a massa inicial (m), perda de massa (pm) e respectiva faixa de temperatura (Δt) em atmosfera de argônio (1) e ar sintético (2) com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

Amostra	m / mg	pm / %	t / $^{\circ}\text{C}$
LR (1)	9,1100	1,5	0-67
		4,6	67-504
		7,0	504-950
		89,5	950 (resíduo)
LR(2)	10,4860	3,2	0-100
		10,5	100-468
		84,3	950 (resíduo)
LC (2)	15,7110	1,6	0-100
		10,6	100-367
		88,4	950(resíduo)

Observamos também o comportamento térmico de latossolo roxo sob plantação de cana de açúcar LRCQ-0, LRCQ-5 e LRCSQ por meio das curvas de TG, os quais são apresentados na tabela 16 e na figura 23 a curva de TG e DSC do latossolo roxo sob plantação de cana de açúcar que sofreu a ação de queimadas, num processo usual durante a colheita.

Tabela 16. Resultados obtidos das curvas termogravimétricas de LR sob plantação de cana de açúcar em duas profundidades sob ação de queimada e sem queimar, em atmosfera de ar sintético, com massa inicial (m), perda de massa (pm) e velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Amostra	m / mg	pm / %	$\Delta t/^{\circ}\text{C}$
LRCSQ	15,7540	1,0	0-57
		14,1	57-49
		84,9	950(resíduo)
LRCQ-0	17,8200	10,0	0-100
		13,0	100-484
		86,0	950 (resíduo)
LRCQ-5	18,6480	1,0	0-100
		14,2	100-500
		84,8	950 (resíduo)

As três curvas termogravimétricas mostradas na tabela 16 apresentam comportamentos térmicos similares, com pequena diferença devido à heterogeneidade do material. Porém, as perdas de massa para estes solos seguem as mesmas interpretações anteriores.

As curvas de DSC apresentaram picos endotérmicos e exotérmicos na mesma sequência observada para o LR. Porém, os picos endotérmicos do solo sob plantação de cana de açúcar são bastantes acentuados. Estes apresentam-se na faixa de 242 à 250°C e 455 à 447°C

e podem estar relacionados com o ponto de fusão da MO termolábil e cristalina, aos efeitos causados por silicatos primários (micas) e argilo-minerais (vermiculitas), devido à desidroxilação das camadas dioctaédricas ou octaédricas, à perda de água entre as camadas dos silicatos, as possíveis transições de sais inorgânicos.¹²⁷⁻¹³⁰

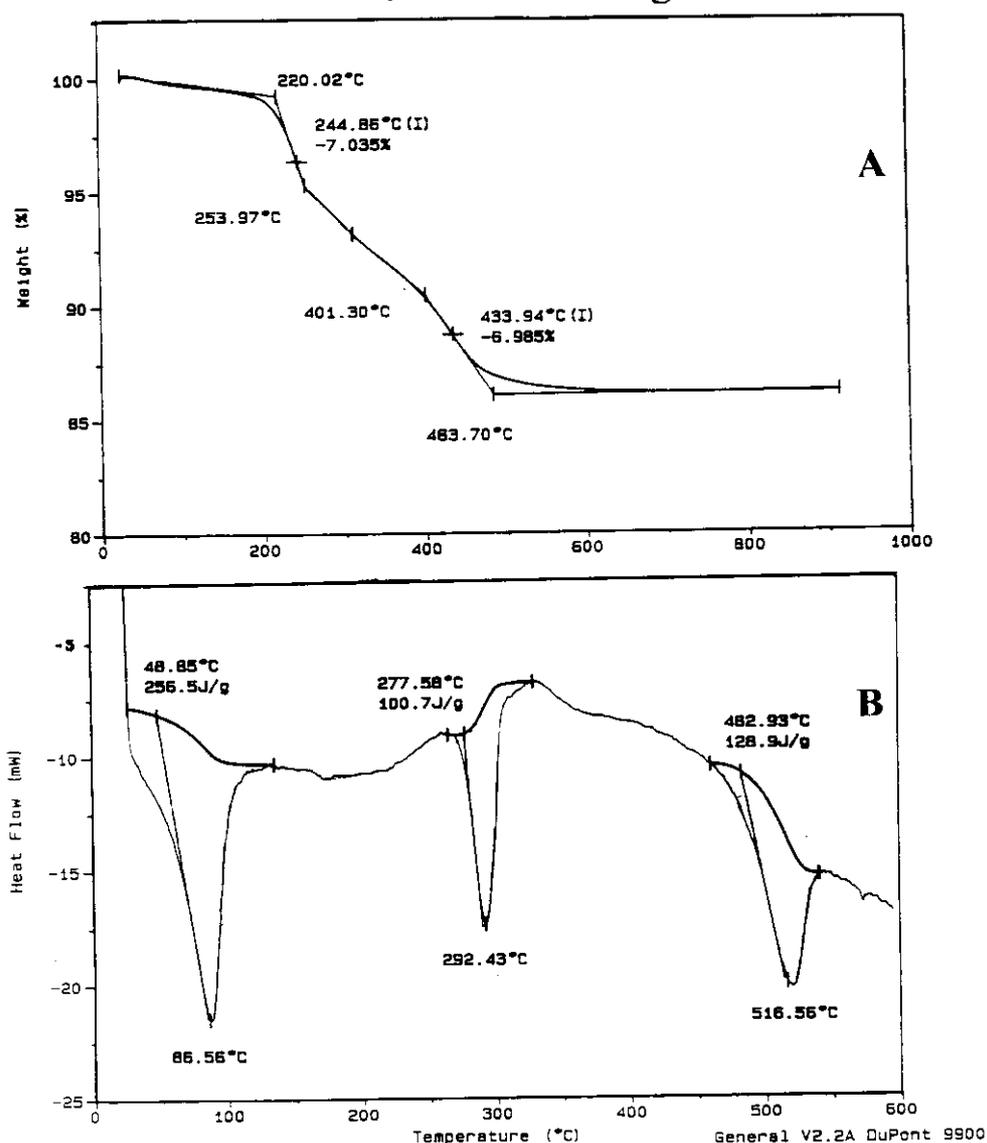


Figura 23 - Análise térmica de amostras do latossolo roxo sob plantação de cana de açúcar que sofreu a ação de queimadas para as curvas de (A) TG para 17,8200 mg e (B) DSC para 10,8700 mg do solo. Ambas as curvas foram obtidas em velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em fluxo de argônio.

5. CONCLUSÕES

O estudo de adsorção em superfície de solo fornece informações sobre os parâmetros termodinâmicos, dando informações a respeito da capacidade de troca na matriz. Deste modo, a maior adsorção implica em aumento da capacidade de troca. Este parâmetro está relacionado com a capacidade real de troca na matriz devido às características da superfície, entre elas, destacam-se o número de sítios disponíveis para troca, quantidade de matéria orgânica, quantidade de cátions trocáveis, pH natural do solo, dependendo também das características do íon trocável em solução. Sendo que neste último caso ocorre grande contribuição das propriedades como, por exemplo, o raio iônico e o grau de hidratação do íon analisado.

Em nosso estudo pioneiro do processo de troca iônica do LR concluímos que: (i) os valores da constante de equilíbrio, calculadas a partir da linearização da equação modificada segundo o modelo de Langmuir (K_L) e Rawat (K_R) mostraram a seguinte ordem decrescente no processo de troca iônica/adsorção para o equilíbrio para K_L : $Pb > Cd > Zn \sim Ca > Hg \sim Cu > Na$ e para K_R : $Pb > Zn > Cd > Ca \sim Cu > Hg > Na$.

O aumento da temperatura levou à maior adsorção, indicando que a temperatura altera as condições de troca do íon e da superfície. Deste modo, podemos calcular ΔH do processo através da equação de vant' Hoff e os valores das constantes de equilíbrio calculadas pela equação modificada de Langmuir e o método proposto por Rawat. Estes resultados de mudança de entalpia calculada no

processo de troca iônica devem ser analisados com cuidado, especialmente em sistemas heterogêneos como o solo, onde as considerações feitas aos sistemas homogêneos nem sempre são verdadeiras. Outra dificuldade é a utilização de cátions de metais de transição, onde além de reações químicas que podem estar ocorrendo na superfície do solo, pode ocorrer também a formação de complexos. A análise dos parâmetros termodinâmicos desses sistemas é um dos problemas no desenvolvimento da teoria de troca iônica, onde nem sempre a equação de van't Hoff pode ser aplicada com sucesso, para o cálculo da mudança de entalpia de adsorção do processo. Esta afirmação tem sido verdadeira quando os resultados de adsorção são comparados com medidas calorimétricas diretas em sistemas heterogêneos.

É de conhecimento que a mudança de entalpia depende da temperatura assim como o efeito térmico, podendo aumentar ou diminuir e até mudar de sinal, passando de exotérmico para endotérmico, dependendo do sistema estudado. Além disso, a cada fração de troca está associada uma mudança de entalpia de troca ou adsorção. Esta energia depende da quantidade de íons adicionados ao sistema. Assim, a energia associada ao processo estará relacionada ao número e tipo de interações provocadas pela presença do íon na superfície. Deste modo, a adição de cátions em sistemas heterogêneos com diferentes tipos de sítios ligantes pode levar ao aumento ou diminuição da entalpia do processo. Estas mudanças podem ser explicadas pela influência dos seguintes fatores onde ocorrem (a) alteração no grau de hidratação dos íons, com consequente mudança na energia do processo; (b) alteração de grupos funcionais dos sítios ligantes; (c) desprotonação dos

agrupamentos carboxílicos, fenólicos, entre outros; (d) mudança na superfície com provável decomposição da matéria orgânica facilmente lixiviada.² Esta etapa ocorre com os ácidos orgânicos de baixa massa molecular que estavam aprisionados na matriz e são liberados devido à diminuição das forças interativas provocadas pelo aumento da temperatura. Por outro lado, o aumento de temperatura pode levar ao aumento na solubilidade de compostos inorgânicos, como por exemplo, sais inorgânicos presentes na superfície do solo. Como consequência, temos alteração no número de sítios ligantes e da conformação da matriz. Assim, as moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação são mais facilmente trocadas, permitindo a formação de complexos com os íons de metais de transição.

Os valores da mudança de entalpia calculados pela equação de vant' Hoff representam valores médios para o processo de troca, porém, em todos os casos, os valores de ΔG° negativos representam processos espontâneos.

Por outro lado, os resultados obtidos pela técnica calorimétrica não são concordantes com o processo de variação de temperatura. Isto provavelmente está relacionado com as condições experimentais de ambos os métodos, pois o processo de batelada ocorre com variação da temperatura de 25 a 50°C, com forte agitação orbital por 2,0 h e no processo calorimétrico a titulação ocorre ponto a ponto com agitação moderada de 90 rpm em temperatura fixa do banho calorimétrico em 298,15 K como foi exposto anteriormente.

Para explicar o processo de troca iônica de sistemas heterogêneos, especialmente acompanhado de formação de complexos, nós deveríamos determinar a contribuição em termos energéticos, dos

seguintes processos: entalpia das ligações de coordenação do metal e os grupos ligantes da matriz, entalpia de desidratação dos grupos ligantes da matriz, entalpia de troca da água da primeira esfera de coordenação do metal e entalpia de deformação da matriz polimérica e mineral do solo. Porém em sistemas heterogêneos, como solos, estas determinações não são possíveis, sendo que o processo global envolve todas as etapas enumeradas.

Na microcalorimetria verificamos que os microrganismos do latossolo roxo degradaram quantidade máxima de 89% da glicose adicionada ao sistema, no período de 300 h, provocando efeitos térmicos na ordem de 2500 kJ/mol. Estes também são capazes de adaptações às condições de umidade, aeração e presença de aditivos orgânicos como paraquat, diquat e fosfamidon, na degradação da glicose. Verificamos que maiores quantidades de pesticidas provocaram maiores efeitos inibidores e que o efeito causado pelo fosfamidon é diferenciado daquele ocasionado pelos herbicidas bupiridínicos. Uma possível explicação pode estar relacionada à estrutura e a polaridade destes compostos.

No curso desta discussão, foi realizado pela primeira vez, o estudo calorimétrico do comportamento das bactérias e fungos aeróbicos extraídos do LR e posteriormente inoculados no mesmo após serem autoclavados. Neste contexto, foram observadas as atividades de cada população separadamente e que as espécies de bactérias desenvolvidas em extrato de solo possuem as maiores atividades, seguidas pelos fungos.

Outro enfoque verificado foi a liberação de dióxido de carbono no latossolo roxo. Neste caso, os maiores valores foram

encontrados para o sistema solo e nutrientes (69%), seguido pelas bactérias (55 a 57%) e fungos (53%) onde encontramos grande contribuição no sistema solo e água (52%).

Comparando os resultados calorimétricos e respirométricos podemos dizer que os primeiros foram sempre maiores. Isto é coerente por dois motivos principais: um deles é que o sistema calorimétrico registra o efeito total no processo de degradação; enquanto que o processo respiratório é uma das etapas envolvidas na degradação da glicose.

Os resultados das análises térmicas demonstraram que: (a) os ácidos húmicos, comercial e extraído do LR apresentam comportamento térmico similar em atmosfera de argônio e ar sintético. Já o ácido húmico extraído de SC apresenta uma queda brusca na curva de TG a partir de 200°C, (b) os ácidos húmicos se decompõem com mais facilidade em atmosfera de ar sintético.

Quanto aos solos, LR e SC, apresentaram 1,3 % de umidade, 12 % de perda do material orgânico e resíduo de 86,7 % referente à matriz mineral. Não foram observadas diferenças significativas nas curvas de TG e DSC do LR sob plantação de cana de açúcar e o LR.

Este resumo realiza em parte, uma antiga aspiração, de se explorar quimicamente o solo brasileiro. Abre aqui, uma nova sistemática para um melhor entendimento, no sentido de expandir a outros aditivos. Os dados coletados servirão para estabelecer parâmetros, que por certo, levarão no futuro a importantes correlações. Com estes objetivos em mente, esperamos contribuir com o progresso da agricultura brasileira.

6. BIBLIOGRAFIA

01- J.B. de Oliveira, J.R.F. Menk e C.L. Rotta, *Levantamento Pedológico Semidetalhado dos Solos do Estado de São Paulo*, Supren, RJ, 1979.

02- G. Sposito, *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1989.

03-E.J.B.N. Cardoso, S.M. Tsai e M.C.P. Neves, *Microbiologia do Solo*, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Campinas.

04-T. Cserhádi, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **345**(1993)541.

05-C.P. Jordão, E.D. Costa, W. Brune and A.T. Goulart, *Quim. Nova*, **16**(1993)517.

06- J.C. Lobartini, K.H. Tan, J.A. Rema, A.R. Gingle, C. Pape and D.S. Himmelsbach, *Sci. Total Environ.*, **113**(1992)1.

07-A. Fitch and F.J. Stevenson, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**(1984)1044.

08-W. Fish, D.A. Dzombak and F.M.M. Morel, *Environ. Sci. Technol.*, **20**(1986)676.

09-D.A. Dzombak, W. Fish and F.M.M. Morel, *Environ. Sci Technol.*, **20**(1986)669.

10-R.D. Teasdale, *J. Soil Sci.*, **38**(1987)433.

11-K. Bunzl, W. Schmidt and B. Sansoni, *J. Soil. Sci.*, **27**(1976) 32.

12-D.M. Mc Knight, G.L. Feder, E.M. Thurman and R.L. Wershaw, *Sci. Total Environ.*, **28**(1983)65.

13-D.S. Gamble, M. Schnitzer, and I. Hoffman, *Can. J. Chem.*, **48**(1970)3197.

14-B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang and J.F. Mc Carthy, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(1994)38.

15- D.M. Mc Knight, G.L. Feder, E.M. Thurman, R.L. Werhaw and J.C. Westall, *Total Environ.*, **48**(1984)1044.

16-A.M. Ure, *Mikrochim. Acta*, **2**(1991)49.

17-A.F. Lantmann and F.J. Meurer, *Agron. Sulr.*, **16**(1980)323.

18-D.E. Baker and M.C. Amacher, *Methods of Soil Analysis - Agronomy Monograph*, American Society Agronomy, Madison, 1982.

19-S.F. Oliveira and C. Airoidi, *Mikrochim. Acta*, **110**(1993)95.

20-J.P. Rawat, A.A. Ansari and R.P. Singh, *Colloids Surfaces*, **50**(1990)207.

21-A.B. Payá-Pérez and F. Pelusio, *Sci. Total Environ.*, **123**(1992)519.

22-E. González-Pradas, M. Villafranca-Sánchez, V. Pérez-Cano, M. Socías-Viciano and A. Valverde-García, *Sci. Total Environ.*, **123**(1992)551.

23-R.A. Jorge and A.P. Chagas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **84**(1988)1065.

24-G. Riise and B. Salbu, *Sci. Total Environ.*, **123**(1992)399.

25-A.A. Khan and R.P. Singh, *Colloids Surfaces*, **24**(1987)33.

26-K.G. Varshney, A.A. Khan, U. Gupta and S.M. Maheshwari, *Colloids Surfaces*, **69**(1993)265.

27-M. Tsuji and S. Kormaneni, *Sep. Sci. Technol.*, **26**(1991)647.

28-M. Tsuji and S. Kormaneni, *Sep. Sci. Technol.*, **27**(1992)813.

29-R. Chitrakar and M. Abe, *Analyst*, **111**(1986)339.

30-M. Tsuji, H. Kaneko and Y. Tamaura, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**(1993)851.

- 31- C.Airoidi and S.Roca, *Thermochim.Acta*, in press.
- 32-L. Kullberg and A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, **85**(1981)1578.
- 33-L. Kullberg and A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, **85**(1981)1585.
- 34-R. Lhavona, M. Suárez, J.R. García and J. Rodríguez, *Inorg. Chem.*, **28**(1989)2863.
- 35-M. Suárez, J.R. García and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem.*, **88**(1984)159.
- 36-C. Trobajo, R. Lhavona and J. Rodríguez, *Mat. Res. Bull.*, **26**(1991)197.
- 37-M. Abe, P. Wang, R. Chitrakar and M. Tsuji, *Analyst*, **114**(1989)435.
- 38-M. Abe, M. Hirata and M. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**(1989)3801.
- 39- H.C. Kasan, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **23**(1993)79.
- 40-B.J. Alloway and A.P. Jackson, *Sci. Total Environ.*, **100**(1991)151.
- 41-Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, *Ecological Studies*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1989.

42-M. Adhikari, K. Das Prasanta and D. Krisnendu, *J. Indian Chem. Soc.*, **63**(1986)1027.

43-R. Harjula, J. Lehto and J.H. Pothuis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**(1993)1877.

44-A. Patzkó and I. Dékány, *Colloids Surfaces*, **71**(1993)299.

45-S.B. Haderlein and R.P. Schwarzenbach, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(1993)316.

46-M. Bosetto, P. Arfaioli and P. Fusi, *Sci. Total Environ.*, **123**(1992)101.

47-T. Zuyi and W. Changshou, *Solvent Extra. Ion Exch.*, **11**(1993)171.

48-C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa and D. Smith, *J. Chem. Soc.*, (1960)3973.

49-M.L. Mc Glashan, *Chemical Thermodynamics*, Academic Press, New York, 1979.

50-G.L. Gaines Jr. and H.C. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **21**(1953)714.

51-E. Ekedahl, E. Hogfeldt, and L.G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, **4**(1950)556.

52-Y. Fu, R.S. Hansen, and F.E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **52**(1948)374.

53-J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**(1937)1675.

54-G.H. Cartledge, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930)3076.

55-S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**(1938)309.

56- C.Airoldi and S.A.M.Critter, submetido para publicação.

57-O.D. Bonner, W.J. Argersinger Jr. and A.W. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**(1952)1044.

58-E.O. Silva, *Estudo das Propriedades de Troca Iônica do Silicofosfato de Zircônio (IV)*, Tese de Mestrado, Unicamp, 1988.

59-J.A. Marinsky, *Ion-Exchange: A Series Advances*, Marcel Dekker, New York, 1966.

60-B. Chu, D.C. Whitney and R.M. Diamond, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**(1962)1405.

61-A.C. Moniz, *Elementos de Pedologia*, Editora Polígono, São Paulo, 1972.

- 62-A.E. Beezer, *Biological Microcalorimetry*, Academic Press, London, 1980.
- 63-E.J. Dorward and B.G. Barisas, *Environ. Sci. Technol.*, **18**(1984)967.
- 64-L. Gustafsson, *Thermochim. Acta.*, **193**(1991)145.
- 65-A.E. Beezer and H.J.V. Tyrrell, *Science Tools*, **19**(1972)13.
- 66-C.N. Pace and D.V. Laurents, *Biochemistry*, **28**(1989)2520.
- 67-V.J.T. van Ginneken, J. Vanderschoot, A.D.F. Addink and G.E.E.J.M. van den Thillart, *Thermochim. Acta*, **249**(1995)143.
- 68-L.A. Golovleva, N. Aharonson, R. Greenhalgh, N. Sethunathan and J.W. Vonk, *Pure Appl. Chem.*, **62**(1990)351.
- 69-M. Alexander, *Science*, **211**(1981)132.
- 70-H. Kobayashi and B.E. Rittmann, *Environ. Sci. Technol.*, **16**(1982)170A.
- 71-W. Dodd and K.Tonge, *Thermal Methods*, John Wiley and Sons, London, 1987.
- 72-M. Alexander, *Introduction to Soil Microbiology*, John Wiley & Sons, New York, 1977.

73-A.L. Lehninger, *Bioquímica*, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1976.

74-P.R. Hesse, *A Textbook of Soil Chemical Analyses*, William Clowes and Sons Ltd., London, 1971.

75-A. Camargo, A.C. Moniz, J.A. Jorge e J.M.A.S. Valadares, *Métodos Analíticos, Mineralógicos e Físicos do Instituto Agrônomo de Campinas*, BT 106, 1986.

76-L.H. Keith, *Principles of Environmental Sampling*, American Chemical Society, Washington, 1988.

77-A. Klute, *Methods of Soil Analysis*, American Society of Agronomy, Madison, 1986.

78-H. Flascha and G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, Methuen, London, 1969.

79-W.J. Price, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption*, John Wiley and Sons, New York, 1979.

80-L. Núñez Regueira, I. Gómez-Orellana, N. Barros Pena, R. Chamy and J.M. Lema, *Thermochim. Acta*, 172(1990)163.

81-I. Lamprecht, Ch. Motzkus, B. Schaarschmidt and D. Coenen-Stass, *Thermochim. Acta*, 172(1990)87.

82-K. Drong, I. Lamprecht, Ch. Motzkus and B. Schaarschmidt, *Thermochim. Acta.*, **193**(1991)125.

83-U. Reh, *Thermochim. Acta*, **193**(1991)107.

84- I. Wadsö, *Thermochim. Acta*, **169**(1990)151.

85-S.A.M. Critter, J.A. Simoni and C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, **232**(1994)145.

86-H. Vandenhove, K. De Coninck, K. Coorvits, R. Merckx and K. Vlassak, *Toxic. Environ. Chem.*, **30**(1991)201.

87-A. Tancho, R. Merckx, K. Van Look and K.Vlassak, *Sci. Total Environ.*, **123**(1992)241.

88-M. Mares-Guia, V.V. do Nascimento, R. Lovrien and M.N. Melo, *Thermochim. Acta*, **172**(1990)203.

89-N. Barros, I.Gomez-Orellana, S. Feijóo and R. Balsa, *Thermochim. Acta*, **249**(1995)161.

90-L. Nuñez, N. Barros and I. Barja, *Thermochim. Acta*, **237**(1994)73.

91-Z. Dermoun and J.P. Belaich, *J. Bacteriol.*, **143**(1980)742.

92-S.C. Tiwari, B.K. Tiwari and R.R. Mishra, *Plant Soil*, **101**(1987)133.

93-K. Miyagawa, H Yamano and I. Ogawa, *Thermochim. Acta*, **257**(1995)13.

94-K. Miyagawa, I. Ogawa and H. Yamano, *Thermochim. Acta.*, **257**(1995)75.

95-P. Backman, M. Bastos, L.E. Briggner, S. Hägg, D. Hallén, P. Lönnbro, S.O. Nilsson, G. Olofsson, A. Schön, J. Suurkuusk, C. Teixeira and I. Wadsö, *Pure Appl. Chem.*, **66**(1994)375.

96-A.S. Reis Jr., J.A. Simoni and A.P.Chagas, *J. Colloid Interface Sci.*, in press.

97- F.D.Rossini, *J.Chem.Thermodyn.*, **2**(1970)447.

98-I. Wadsö, *Thermochim. Acta*, **219**(1993)1.

99-D. Pramer and E.L. Schmidt, *Experimental Soil Microbiology*, Burgess Publishing Company, Minnessota, 1959.

100-A.K. Ganguly, *J. Phys. Chem.*, **55**(1951)1417.

101-T. Zuyi and W. Changshou, *Solv. Extra. Ion. Exch.*, **11**(1993)171.

102-M. Kowalska, H. Güler and D.L. Cocke, *Sci. Total Environ.*, **141**(1994)223.

- 103-J. Bahan and G. Sposito, *J. Environ. Qual.*, **23**(1994)147.
- 104-R.D. Harter, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**(1983)47.
- 105-D.M. Di Toro and L.M. Horzempa, *Environ. Sci. Technol.*, **16**(1982)594.
- 106-R. Goodland, *III Simpósio sobre o Cerrado*, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1971.
- 107-C.Airoidi and E.F.C.Alcântara, *Thermochim.Acta*, **259**(1995)95.
- 108-C.Airoidi and E.F.C.Alcântara, *J.Chem.Thermodyn.*, **27**(1995)623.
- 109-C.Airoidi and M.R.M.C.Santos, *J.Mater.Chem.*, **4**(1994)1479.
- 110-M.H. B. Hayes, M.E. Pick and B.A. Toms, *Science Tools*, **19**(1972)9.
- 111-R.R. Malherbe, A. Berazain and J.A. del Rosario, *J. Thermal Anal.*, **32**(1987)949.
- 112-S.N. Hajiev, S.V. Kertman, U.A. Leykin and A.N. Amelin, *Thermochim. Acta*, **139**(1989)327.
- 113-M.L. Machesky, B.L. Bischoff and M.A. Anderson, *Environ. Sci. Techn.*, **23**(1989)580.

114-J. Jednacak-Biscan and V. Pradic, *Thermochim. Acta*, **53**(1982)203.

115- C. A. Montanari, M.L.C. Montanari, A.E.Beezer e A.M.Giesbrecht, *Quim. Nova*, **16**(1993)133.

116- S.A.M.Critter and C.Airoidi, submetido para publicação.

117- S.E.Manahan, *Toxicological Chemistry*, Lewis Publishers, Manahan, 1991.

118- A.P.Autor, *Biochemical Mechanisms of Paraquat Toxicity*, Ac. Press, NY, 1977.

119- A.Blazek, *Thermal Analysis*, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1973.

120- T. Daniels, *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, NY, 1973.

121- W.WM. Wendtlandt, *Thermal Methods of Analysis*, John Wiley and Sons, London, 1974.

122- M.E.Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, Chapman and Hall, London, 1988.

123 - H.H. Willard, L.L.Merritt Jr., J.A. Deannnd and F.A.Settle Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, Wadsworth Publishing Company, 1988.

124-R. Gallo, G. Ricca and F. Severini, *Thermochim. Acta*, **182**(1991)1.

125-P. Leinweber and H.-R. Schulten, *Thermochim. Acta*, **200**(1992)151.

126-G. Hussain and G.H. Rees, *J. Thermal Anal.*, **39**(1993)1403.

127-P. Leinweber, H.-R. Schulten and C. Horte, *Thermochim. Acta* **194**(1992)175.

128-A. Justo, J.L. Pérez-Rodríguez and P.J. Sanchez-Soto, *J. Thermal Anal.*, **40**(1993)59.

129-P. Leinweber, *J. Thermal Anal.*, **39**(1993)457.

130-F. Paulik and M. Arnold, *J. Thermal Anal.*, **39**(1993)1079.