

ADSORÇÃO DE COBRE EM DIFERENTES SOLOS: SISTEMAS ISOLADOS E SIMULTÂNEOS

Camila Fernandes Vieira¹, Diego Lang Burak²

1 Professora Mestre da EEEFM Sirena Rezende Fonseca, Secretaria de Educação do Estado do Espírito Santo, Celina, Brasil
(camila.fernandesvieiraa@gmail.com)

2 Professor Doutor do departamento de Agronomia, CCAE-UFES, Alegre, ES, Brasil

Recebido em: 15/11/2024 – Aprovado em: 15/12/2024 – Publicado em: 30/12/2024
DOI: 10.18677/EnciBio_2024D2

RESUMO

A presença de metais pesados no solo pode tornar-se ecotóxica e, dentre eles, Cu destaca-se por ser frequentemente associado as fontes antrópicas de contaminação. Sua menor adsorção e maior disponibilidade pode ocorrer na presença de outros metais e em solos com mineralogia menos oxidica. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo estimar a adsorção do Cu e avaliá-la em solos com diferentes mineralogias, tanto em sistemas isolados quanto em sistemas simultâneos, ou seja, na presença de outros metais (Pb, Zn e Cd). Os resultados demonstram que a capacidade de adsorção de Cu nos diferentes solos é altamente influenciada pela mineralogia e pela presença de outros metais no sistema. Solo rico em óxidos de Fe e Al apresentam maior capacidade de adsorção do Cu e a competição entre metais reduz essa capacidade, especialmente em solos com maior teor de óxidos. A redução na capacidade de adsorção de Cu foi de 51,8% na presença de outros metais no solo rico em hematita, e de 28,7% no solo rico em gibbsita. A presença simultânea de outros metais, como Pb, Zn e Cd, resultou em uma competição por sítios de adsorção, diminuindo a capacidade de retenção do Cu, principalmente na presença de Pb. Esses resultados reforçam a importância de considerar a mineralogia e sistemas simultâneos multielementares, nos quais as interações entre metais e afinidade preferencial principalmente do Pb por sítios de adsorção geram maior mobilidade do Cu no solo.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminação do solo; Isotermas de adsorção; Mineralogia do solo.

COPPER SORPTION IN DIFFERENT SOILS: ISOLATED AND SIMULTANEOUS SYSTEM

ABSTRACT

The presence of heavy metals in the soil can become ecotoxic, and among them, Cu has frequently been associated with anthropogenic sources of contamination. Its lower adsorption can occur in the presence of other metals and in less oxidic soils. In this context, the present study aims to estimate Cu adsorption and evaluate it in soils with different mineralogies, both in isolated systems and simultaneous systems, that is, in the presence of other metals (Pb, Zn, and Cd). The results show that the adsorption capacity of Cu in different soils is highly influenced by mineralogy and the presence of other metals in the system. Soils rich in Fe and Al oxides exhibit a higher

capacity to adsorb Cu, and competition between metals reduces this capacity, particularly in soils with higher oxide content. The reduction in Cu adsorption capacity was 51.8% in the presence of other metals in hematite-rich soil and 28.7% in gibbsite-rich soil. The simultaneous presence of other metals, such as Pb, Zn, and Cd, resulted in competition for adsorption sites, reducing Cu retention capacity, especially in the presence of Pb. These results reinforce the importance of considering mineralogy and multielement simultaneous systems, where interactions between metals and the preferential affinity, particularly of Pb, for adsorption sites lead to greater Cu mobility in the soil.

KEYWORDS: Adsorption isotherms; Soil contamination; Soil mineralogy.

INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e da água atinge níveis alarmantes em alguns ecossistemas como resultado da crescente quantidade de resíduos neles depositados, podendo causar um impacto tóxico significativo nos organismos vivos. Contaminantes introduzidos no meio ambiente por meio de resíduos urbanos, industriais ou provenientes de insumos agrícolas, frequentemente excedem a capacidade de depuração dos solos (YE *et al.*, 2019). Tal fato alerta para a necessidade de se conhecer as propriedades físico-químicas dos solos, que devem ser diagnosticadas para o monitoramento da mobilidade e a disponibilidade de metais pesados. Entre os contaminantes de maior preocupação, destaca-se o Cu, um metal comumente utilizado em atividades industriais, agropecuárias e domésticas. Em concentrações elevadas, acumulado ao longo do tempo, torna-se extremamente tóxico devido à sua capacidade de reagir com macromoléculas biológicas, causando distúrbios metabólicos nos organismos e levando à bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar (VANDKHANGHAH *et al.*, 2021).

Esse cenário de contaminação é ainda mais crítico pelo fato de o Cu ser persistente, não biodegradável e/ou fotodegradável, o que torna sua remoção natural um desafio. Sua acumulação nos solos pode ocorrer de forma gradual, aumentando os riscos de contaminação das águas subterrâneas e superficiais (ZUNAIRA SHABBIR *et al.*, 2020).

A adsorção de Cu nos solos é um processo intrincado e depende de vários fatores, tais como o pH do solo, teor de matéria orgânica e, principalmente, a quantidade e composição mineralógica da fração argila (FONTES; GOMES, 2003). Em solos com baixos valores de pH, por exemplo, o alumínio (Al^{3+}) e outros elementos metálicos se solubilizam e competem com o Cu^{2+} pelos sítios de adsorção, dificultando sua retenção, pois este se encontra preferencialmente na forma catiônica (FONTES; GOMES, 2003).

Quando o pH é neutro ou ligeiramente alcalino, a solubilidade do Al^{3+} diminui, favorecendo a adsorção específica do Cu em minerais de argila e óxidos (ZHANG *et al.*, 2021). Outros metais pesados como níquel (Ni), cobalto (Co) e zinco (Zn), apresentam comportamentos distintos em relação à mobilidade e adsorção, de acordo com o pH do solo e a mineralogia presente (FONTES; GOMES, 2003; CHEN *et al.*, 2020).

Essa diferença de comportamento é explicada pela capacidade de adsorção específica, ou de esfera interna, desses metais em óxidos, sendo que elementos como Cu e Pb apresentam ambos baixos valores de pK_1 de hidrólise, gerando a

tendência de serem mais imobilizados, especialmente em solos altamente intemperizados ricos em óxidos (FONTES; GOMES, 2003; CAMPILLO-CORA *et al.*, 2020). Mesmo em solos tropicais onde outros metais possam estar presentes, Cu e Pb são frequentemente os metais preferencialmente adsorvidos, o que traz implicações importantes para previsões de riscos ambientais (FONTES; GOMES, 2003; CAMPILLO-CORA *et al.*, 2020).

Os solos, dentro da sua função ambiental de filtragem e purificação da água de percolação, podem desempenhar papel crucial na retenção e descontaminação do Cu e sua adsorção é influenciada pelas frações coloidais compostas por caulinita, óxidos de ferro e alumínio e matéria orgânica, que fornecem os sítios específicos para a retenção do cátion metálico (FONTES; GOMES, 2003; SPOSITO, 2008; CAMPILLO-CORA *et al.*, 2020).

Solos com altos teores de óxidos de ferro e alumínio, tais como hematita, goethita e gibbsita, respectivamente, são particularmente eficazes na adsorção de Cu. Esses minerais possuem grupos de hidroxilas superficiais que criam sítios com alta afinidade para metais pesados em faixa de pH neutro (SPOSITO, 2008). Além disso, a capacidade de adsorção de Cu pode depender não apenas da mineralogia, mas também da presença de outros metais pesados. Em sistemas simultâneos, com a presença de vários metais em solução, como Zn e Cd, o Cu tende a ser preferencialmente adsorvido, o que sugere uma competição mais eficiente por sítios de adsorção nos minerais do solo (FONTES; GOMES, 2003; CAMPILLO-CORA *et al.*, 2020).

Essa preferência pelo Cu tem implicações importantes para a compreensão dos processos de retenção de metais em solos contaminados, especialmente em áreas industriais e agrícolas onde a contaminação por múltiplos metais é comum. Em áreas de viticultura, por exemplo, o uso prolongado de fungicidas à base de Cu, como a calda bordalesa, tem gerado teores elevados nos solos (MARQUES *et al.*, 2023), com concentrações que chegam a até 180 mg kg⁻¹ em solos europeus (ROVIELLO *et al.*, 2021) e até 2197 mg kg⁻¹ em áreas de vinhedos no sul do Brasil (MIRLEAN *et al.*, 2007). Esse cenário de contaminação reforça a importância de estudos que abordem a capacidade dos solos em adsorver e reter o Cu, de modo a minimizar os impactos ambientais e os riscos à saúde pública.

Com a hipótese central de que a mineralogia do solo exerce papel determinante na adsorção do Cu e que, secundariamente, a presença de outros metais pesados influencia essa adsorção, delineou-se o objetivo do presente artigo: estimar a capacidade máxima de adsorção do cobre e avaliá-la em solos com diferentes características mineralógicas, tanto em sistemas isolados quanto em sistemas simultâneos competitivos com outros metais. Espera-se contribuir para o entendimento dos mecanismos que governam essa adsorção, auxiliando no monitoramento do Cu no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de solos com mineralogias da fração argila predominantemente compostas por gibbsita, hematita e caulinita, sendo eles: Latossolo Vermelho perférrico (Lvj), com alto teor de óxidos de ferro (Hematita), Plintossolo Háplico distrófico (Fxd), rico em óxidos de alumínio (Gibbsita), e um Gleissolo Háplico distrófico (Gxbd), com maior teor de Caulinita. Para minimizar a influência da matéria orgânica e estudar principalmente a influência das

características mineralógicas, foram utilizados horizontes subsuperficiais na profundidade média de 60-80 cm. As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm, formando a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), conforme Teixeira *et al.* (2017).

As caracterizações físicas e químicas das amostras foram realizadas de acordo com os métodos descritos em Teixeira *et al.* (2017). A acidez potencial (H + Al), em $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, foi determinada utilizando solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e titulação com NaOH ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$). Os teores de Ca, Mg e Al trocáveis foram obtidos utilizando solução de KCl 1 mol L^{-1} , conforme metodologia em Teixeira *et al.* (2017). Os teores totais de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 foram determinados por ataque sulfúrico, uma técnica comumente utilizada para avaliar a composição de solos altamente intemperizados. O pH em água e em KCl foi medido com o uso de um potenciômetro, em uma suspensão solo/solução na proporção 1:2,5, seguindo as recomendações de Teixeira *et al.* (2017). A granulometria das amostras, incluindo areia grossa, areia fina, silte e argila, foi determinada de acordo com os métodos descritos pelos autores já citados.

As isotermas de adsorção de Langmuir foram conduzidas utilizando amostras de TFSA. Para tanto, 1,0 g de TFSA foi pesado e colocado em tubos de centrífuga de 50 mL, aos quais foram adicionados 15 mL de solução de NaNO_3 $0,01 \text{ mol/L}$ (relação solo/solução 1:15), contendo concentrações de Cu de: 0,0; 0,95; 2,22; 4,45; 7,63; 15,89; 22,24; 31,77; 54,01; 76,26; 108,03; 127,09 mg L^{-1} . Essas concentrações foram transformadas em concentrações molares (0,00; 0,015; 0,035; 0,070; 0,120; 0,250; 0,350; 0,500; 0,850; 1,200; 1,700; 2,00 mmol L^{-1}) e as mesmas concentrações molares de outros metais foram colocadas em sistemas simultâneos com apenas Pb e com os metais Pb+Zn+Cd, obedecendo sempre as concentrações equimolares dos metais, conforme metodologia adaptada de Fontes e Gomes (2003). O pH das soluções foi ajustado para 5,5, e as análises foram realizadas em triplicata, com medições do pH antes e após o processo de adsorção. As amostras foram colocadas em agitação pendular horizontal a 80 ciclos min^{-1} por uma hora, centrifugadas a 1.100 rpm por 10 minutos e filtradas. As concentrações de metais nas soluções foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica.

Para descrever o processo de adsorção de cobre nos solos, os resultados foram expressos por fração fina do solo (FNS), ponderando-se o teor de silte mais argila no solo pelo cálculo: $\text{mg kg}^{-1} \text{ FNS} = (\text{mg de Cu adsorvido/kg solo (TFSA)} \times 100 / \% \text{ da fração silte+argila})$. Considerou-se a FNS como a fração silte+argila, visto que a fração silte pode ser altamente reativa à adsorção de íons, devido à presença de pseudo-siltes (COTA; RODRIGUES, 2020). Essa comparação foi realizada pela diferença nos teores de argila entre os solos. Com esses dados, foram ajustadas as isotermas de Langmuir (equação A) e Freundlich (equação B):

$$\text{equação A} \quad C_{ads} = \frac{b \cdot K \cdot C_{eq}}{1 + K \cdot C_{eq}}$$

$$\text{equação B} \quad C_{ads} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}}$$

Onde: C_{ads} é a quantidade de íon adsorvido na fase sólida (mg g^{-1}); C_{eq} é a concentração do íon na solução em equilíbrio com a fase sólida (mg L^{-1}); b é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1} por FNS); K é a constante de afinidade, relacionada à energia de ligação (L mg^{-1}); K_F é a constante de Freundlich, que indica a capacidade de adsorção, e n é um parâmetro relacionado à intensidade da adsorção.

As análises foram realizadas no Programa R com o pacote “Pupaim”. A partir da comparação dos parâmetros de ajuste, especialmente o coeficiente de determinação (R^2) e outros parâmetros estatísticos (Critério de Informação de Akaike e Erro Quadrado Médio), foi possível identificar os modelos que apresentaram significância estatística e que melhor descreveram o comportamento adsorptivo dos sistemas avaliados, permitindo uma compreensão mais aprofundada da dinâmica de adsorção de cobre e sua interação com outros metais em diferentes contextos mineralógicos (FONTES: GOMES, 2003; SPOSITO, 2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns dos atributos resultantes das caracterizações dos solos têm reflexo direto na sua capacidade em adsorver metais pesados, tais como: Capacidade de Troca Catiônica (CTC), teor de carbono orgânico, percentagem da fração de argila e quantidade de óxidos de ferro e alumínio (Tabela 1). Os valores de ΔpH dos solos estudados mostraram predominância de cargas negativas, o que é uma indicação de maior troca de cátions do que de ânions, destacando o Gxbd, com o menor ΔpH e maior presença de cargas negativas. É importante considerar que as isotermas de adsorção foram determinadas entre pH 5,5 (pH inicial) e 5,0 (pH final) e, dessa forma, a CTC efetiva torna-se mais relevante em comparação a CTC total.

TABELA 1 – Caracterização química, caracterização física e resultados de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , Ki, Kr do ataque sulfúrico nas amostras de solos estudadas

Atributo ⁽¹⁾	Unidade	Solos ⁽²⁾		
		Lvj	FXd	Gxbd
SB	cmolc kg ⁻¹	2,0	0,5	0,4
pH em água	H ₂ O	5,3	5,2	5,0
pH em KCl	KCl	5,2	4,8	3,9
ΔpH	--	-0,1	-0,5	-1,1
CTC efetiva	cmolc kg ⁻¹	2,04	0,51	1,62
CTC total	cmolc kg ⁻¹	14,4	2,0	2,90
COT	dag kg ⁻¹	0,74	0,78	0,64
P-rem	mg kg ⁻¹	5,8	2,3	33,2
Areia Grossa	g kg ⁻¹	430	130	379
Areia Fina	g kg ⁻¹	110	190	198
Silte	g kg ⁻¹	160	60	66
Argila	g kg ⁻¹	290	620	358
SiO_2	dag kg ⁻¹	1,0	5,3	11,42
Al_2O_3	dag kg ⁻¹	4,2	27,9	17,99
Fe_2O_3	dag kg ⁻¹	75,0	2,3	0,56
TiO_2	dag kg ⁻¹	0,47	4,7	0,50
Ki	--	0,40	0,32	1,08
Kr	--	0,03	0,31	1,06

⁽¹⁾ SB - soma de bases trocáveis; ⁽²⁾ pH em água - Relação 1:2.5; pH em KCl - Relação 1:2.5; variação de pH (pH KCl - pH água); CTC efetiva - capacidade de troca catiônica efetiva; CTC total - capacidade de troca catiônica a pH 7; P-rem - fósforo remanescente ou de equilíbrio; SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , Ki, Kr do ataque sulfúrico nas amostras de solos estudadas. ⁽²⁾ Gxbd (Gleissolo Háplico distrófico); Lvj (Latosolo Vermelho Perférico) e FXd (Plintossolo Háplico distrófico).

Notou-se a diferença nos valores de fósforo remanescente entre solos, onde o valor para o solo Gxbd foi alto, com 33,2 mg/L, em comparação com os outros dois solos, o solo Lvj e FXd, com 5,8 mg/L e 2,3 mg/L (Tabela 1). Tal fato confirma a maior capacidade de adsorção de fosfatos nos solos Lvj e FXd, sendo que FXd teve maior adsorção, indicando que além da maior quantidade de argila, essa é altamente reativa a adsorção de ânions indicando a presença de óxidos.

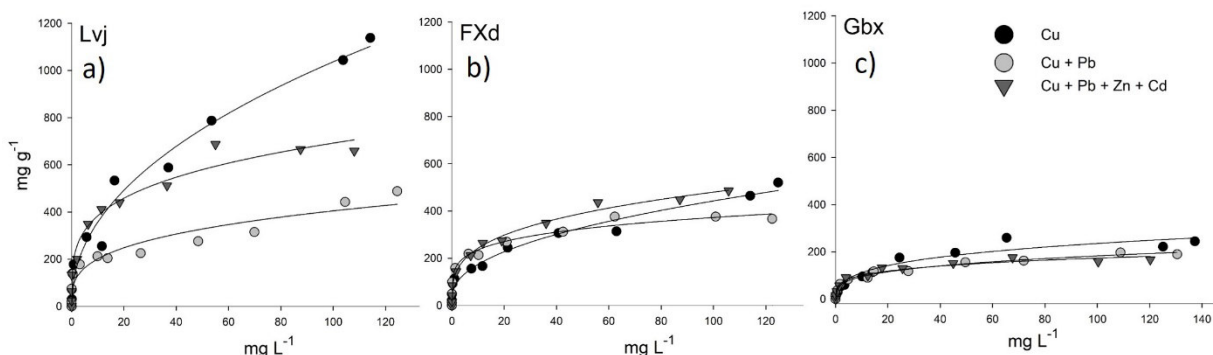
De acordo com os teores de óxidos obtidos pelo ataque sulfúrico, conforme consta na Tabela 1, onde K_i é a relação molecular ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) e K_r é a relação molecular ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), destaca-se menores valores de K_i e K_r nos solos FXd e Lvj, podendo-se confirmar a mineralogia mais oxídica e mineralogia mais caulínica do Gxbd, com maiores K_i e K_r (Tabela 1). Ainda na Tabela 1 pode-se observar a classificação granulométrica dos solos estudados sendo o solo FXd com maior teor fração argila. Os solos Gxbd e Lvj não apresentaram grandes diferenças, visto que quantitativamente possuem o mesmo teor de argila. A fração argila foi mais ativa nos processos de adsorção e tendo em vista a menor CTC efetiva do solo FXd, pode-se sugerir a presença marcante de óxidos, como minerais da fração argila deste solo.

Para as isotermas de adsorção (Figura 1), os resultados foram expressos em metal adsorvido por grama da Fração Fina do Solo (FNS), ou seja, a percentagem da fração menor que 0.051 mm, considerando o teor de silte (de 0.051 a 0.002 mm) e argila (menor que 0.002 mm) no solo como frações mais reativas. Na Figura 1, é possível observar que o solo Lvj apresentou a maior adsorção de Cu no sistema isolado, atingindo valores próximos de 1000 mg g⁻¹ em concentrações mais altas. Quando o Cu é aplicado isoladamente (Figura 1a), o solo mostra um comportamento da isoterma do tipo C, ou seja, a afinidade é semelhante tanto em concentrações baixas quanto altas.

Esse comportamento pode ser explicado pela presença de óxidos de ferro, que oferecem sítios de adsorção de alta afinidade para íons metálicos, além da maior CTC efetiva desse solo (Tabela 1). Quando o Cu é colocado em competição com outros metais, há tendência para uma curva do tipo L nas isotermas (Figura 1a). O solo FXd também demonstrou capacidade elevada de adsorção de Cu, chegando a cerca de 800 mg g⁻¹ (Figura 1b). Nesse caso, a isoterma apresentou comportamento do tipo L, o que significa alta afinidade em baixas concentrações e menor afinidade em concentrações mais altas.

Os resultados encontrados sugerem que os óxidos de alumínio com sítios de adsorção de maior afinidade estão contribuindo para aumentar a capacidade de adsorção via interações na esfera interna, com menor adsorção devido as cargas negativas (CTC efetiva). Já o solo Gbx, predominantemente composto por caulinita apresentou menor capacidade de adsorção, com valores próximos de 400 mg g⁻¹, refletindo a menor reatividade de sua fração mineral (Figura 1c).

FIGURA 1 - Gráficos das isotermas de adsorção com as concentrações de equilíbrio (mg L^{-1}) e quantidade adsorvida de Cu (mg g^{-1} de FNS) em sistemas isolados e simultâneos.



Avaliando-se a adsorção simultânea, a presença de outros metais pesados no sistema diminuiu a capacidade de adsorção de Cu em todos os solos. Essa diminuição foi mais acentuada no solo Lvj, onde a adsorção diminuiu de 1000 mg g^{-1} para aproximadamente 600 mg g^{-1} na presença de Pb (Figura 1a) e para 500 mg g^{-1} no sistema com Pb + Zn + Cd. Isso indica uma competição expressiva entre os íons metálicos por sítios de adsorção. O solo FXd também apresentou diminuição na adsorção de Cu em competição com outros metais, mas a redução foi menos acentuada em comparação ao Lvj (Figura 1b). No solo Gbx, a adsorção de Cu na presença de outros metais foi mais limitante, reduzindo para valores próximos de 200 mg g^{-1} (Figura 1c). A competição entre os metais nesse solo (Gbx), que já apresentava baixa capacidade de adsorção, torna-se mais agravante dentro do contexto de um sistema com múltiplos metais pesados.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os parâmetros de ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente, para sistemas isolados e simultâneos. As equações tiveram um bom ajuste considerando o critério de Akaike e valor do coeficiente de determinação ajustado. A capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) é um indicador importante da quantidade de metal que o solo pode reter sem que haja transferência de íons metálicos para a solução, o que ajuda a prevenir a contaminação dos lençóis freáticos.

Observou-se que o solo Lvj demonstrou a maior capacidade de adsorção de Cu, o que pode ser explicado pela presença de óxidos, como indicado por Mao *et al.* (2020). Esses autores identificaram correlação entre os parâmetros de adsorção para Cd, Cu e Zn e as características dos solos tropicais. Esses resultados são corroborados por pesquisas anteriores (FONTES; GOMES, 2003; CAMPILLO-CORA *et al.*, 2020), que apontam uma forte interação do Cu com óxidos, ao passo que a mobilidade elevada de Cd e Zn sugere uma adsorção menos específica, caracterizada pela formação de esferas externas.

De fato, a presença simultânea de Cd e Zn com Cu resultou em diminuição menos acentuada nos parâmetros de adsorção (Q_{max}), em comparação com a presença isolada do chumbo (Pb) (Tabela 2). Campillo-Cora *et al.* (2020) explicam que a adsorção em esferas internas ou externas está relacionada à capacidade de hidrólise do metal em seu estado catiônico, com a máxima adsorção em esfera interna ocorrendo quando a espécie hidrolisada MOH^+ é predominante, o que

justifica a maior absorção de Cu. No sistema isolado, o solo Lvj apresentou a maior capacidade de adsorção de Cu (1452 mg g⁻¹ de FNS), seguido pelo FXd (578 mg g⁻¹ de FNS) e Gxbd (271 mg g⁻¹ de FNS).

Deduz se que o solo Lvj, rico em óxidos de ferro, se destacou como o mais eficiente na retenção de Cu, significando que é menos provável que o metal seja lixiviado para as águas subterrâneas ou se torne biodisponível para as plantas nesse tipo de solo. No sistema com todos os metais (Cu + Pb + Zn + Cd), observou-se uma redução geral na capacidade de adsorção. No solo Lvj, o Q_{max} de Cu diminuiu para 700 mg g⁻¹ de FNS, evidenciando a competição entre os metais por sítios de adsorção.

Os solos FXd e Gxbd também mostraram reduções, com Q_{max} de 362 mg g⁻¹ de FNS e 164 mg g⁻¹ de FNS, respectivamente. A isoterma de Freundlich reforça esses resultados, com o solo Lvj apresentando os maiores valores de K_F tanto no sistema isolado (123,7) quanto no competitivo (214,9). A constante n, variando de 2,17 a 5,06, sugere que a adsorção foi favorável em todos os sistemas, ou seja, maior valor de n maior afinidade ao sítio adsorptivo, e esse valor se destaca para o FXd (5,06) (Tabela 3).

Segundo Sposito (2008), o valor de n indica a intensidade da adsorção, em que entre 1 e 10 sugerem condições de adsorção favoráveis, valores mais baixos (<1) implicam adsorção desfavorável, enquanto valores mais elevados (>1) sugerem que a adsorção se torna mais eficiente em concentrações mais baixas.

TABELA 2. Parâmetros de ajustes da Isoterma de Langmuir

Parâmetro (1)	Cu Isolado			Cu + Pb			Cu + Pb + Zn + Cd		
	Lvj	FXd	Gxbd	Lvj	FXd	Gxbd	Lvj	FXd	Gxbd
Q _{max}	1452	578	271	457	362	188	700	362	164
K	0,025	0,033	0,068	0,065	0,266	0,119	0,13	0,46	0,26
RSE	98,9	55,9	24,1	72,2	47,3	23,6	66,3	67,4	16,4
AIC	293	265	225	414	384	334	408	409	308
Adj R ²	0,95	0,93	0,94	0,83	0,91	0,89	0,95	0,86	0,93

(1) Q_{MAX} capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹ de FNS); K: constante de afinidade (l/mmol); RSE: erro padrão residual; AIC: critério de informação de akaike; ADJ R²: coeficiente de determinação ajustado

TABELA 3. Parâmetros de ajustes da Isoterma de Freundlich

Parâmetro (1)	Cu Isolado			Cu + Pb			Cu + Pb + Zn + Cd		
	Lvj	FXd	Gxbd	Lvj	FXd	Gxbd	Lvj	FXd	Gxbd
K _F	123,7	77,5	48,2	100,7	149,8	50,0	214,9	123,1	57,2
n	2,17	2,66	2,90	3,31	5,06	3,56	3,9	3,4	4,2
RSE	70,3	34,6	29,4	48,7	27,4	16,9	52,5	27,8	16,5
AIC	276	242	234	386	344	310	391	346	308
Adj R ²	0,97	0,96	0,90	0,91	0,97	0,93	0,96	0,98	0,93

(1) K_F: Constante de Freundlich: mg/g x L/mgⁿ, indicando a afinidade de adsorção; n: Intensidade da adsorção (adimensional); RSE: Erro padrão residual; AIC: Critério de Informação de Akaike; Adj R²: Coeficiente de determinação ajustado

Da mesma forma, o maior valor K da isoterma de Langmuir (Tabela 2) sugere uma ligação mais forte do Cu no solo FXd, que apresenta a gibbsita como mineral predominante na fração argila. A adsorção de íons metálicos hidrolisados (MOH^+) na gibbsita ocorre principalmente por esfera interna, uma adsorção qualitativamente mais estável, especialmente para as espécies iônicas CuOH^+ e PbOH^+ . Já a hematita, em geral, apresenta maior superfície específica, e dessa forma, a gibbsita oferece retenção mais forte e qualitativa, enquanto na hematita predomina a quantidade sobre especificidade (SPOSITO, 2008).

A competição entre metais reduz a capacidade, especialmente em solos com maior teor de óxidos de ferro. A redução na capacidade de adsorção de Cu foi de: 51,8% no solo Lvj; 28,7% no solo FXd; e 10,8% no solo Gxbd, demonstrando claramente a influência da competição entre metais. Esses resultados são consistentes com os encontrados por Campillo-Cora *et al.* (2020), que sugerem que a adsorção competitiva de metais pesados pela matriz mineral dos solos tropicais é influenciada pelo tipo de íons adicionado simultaneamente.

CONCLUSÃO

A mineralogia dos solos exerce influência expressiva sobre a adsorção de Cu, com o Latossolo Vermelho perférrico (Lvj), mais abundante em óxidos de ferro, mostrando-se o mais eficiente na adsorção, seguido pelo Plintossolo Háplico distrófico (FXd) e pelo Gleissolo Háplico distrófico (Gxbd). A presença simultânea de outros metais, como Pb, Zn e Cd, reduz a capacidade de adsorção de Cu, especialmente em solos com maior teor de óxidos, devido à competição por sítios de adsorção.

Esses resultados contribuem para o entendimento dos mecanismos de adsorção de metais pesados, visando um monitoramento e manejo mais eficaz de solos contaminados, minimizando os riscos de contaminação ambiental. O efeito competitivo de outros metais pesados, em futuros trabalhos, torna-se relevante no desenvolvimento de estratégias de remediação para solos contaminados.

REFERÊNCIAS

CAMPILLO-CORA, C.; CONDE-CID, M.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; ALONSO-VEGA, F. Specific Adsorption of Heavy Metals in Soils: Individual and Competitive Experiments. **Agronomy**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/agronomy10081113>. doi:10.3390/agronomy10081113.

CHEN, W.; WANG, H.; LIU, Y.; WANG, X. Effects of biochar and humic acid on copper adsorption and distribution in soils. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 140690, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140690>. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140690.

COTA, G. F.; RODRIGUES, R. A. Adsorção de íons em solos: pseudo-siltes e fração argilosa. **Revista de Ciência do Solo**, v. 44, p. 125-135, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/rbcs.v44.0018>. doi:10.1590/rbcs.v44.0018.

FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 795-804, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00188-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00188-9). doi:10.1016/S0883-2927(02)00188-9.

MAO, P.; LU, X.; LU, W.; LI, S. Competitive adsorption of heavy metals onto humic acid: Effects of pH, ionic strength, and light metals. **Environmental Pollution**, v. 266, p. 115309, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115309>. doi:10.1016/j.envpol.2020.115309.

MARQUES, A.; TIECHER, T.; BRUNETTO, G.; VENDRUSCOLO, D.; CONTI, L.; et al.; Phytoremediation of Cu-contaminated vineyard soils in Brazil: A compendium of Brazilian pot studies. **Journal of Environmental Quality**, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jeq2.20503>. doi:10.1002/jeq2.20503.

MIRLEAN, N.; ROZANOVA, A.; LYRA, G. B.; OSIPOVA, A. Copper contamination in vineyard soils in southern Brazil. **Environmental Pollution**, v. 149, n. 1, p. 71-76, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.12.022>. doi:10.1016/j.envpol.2006.12.022.

ROVIELLO, V.; CIPOLLA, A.; GUASTI, L.; ROVIELLO, G. N. Copper contamination in European vineyard soils: A review of the issue, with particular reference to its remediation. **Sustainability**, v. 13, n. 14, p. 7921, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su13147921>. doi:10.3390/su13147921.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 2008. TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2017. 573 p.

VANDKHANGHAH, M.; HEDAYATI, A.; NAZERI, S.; AZARM, H.; GHORBANI, R. Biomagnification of Copper Along the Aquatic Food Chain (*Artemia franciscana*, *Danio rerio*, and *Astronotus ocellatus*). **Biological Trace Element Research**, v. 200, p. 1854-1860, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12011-021-02781-4>. doi:10.1007/s12011-021-02781-4.

YE, J.; CHEN, X.; CHEN, C.; BATE, B. Emerging sustainable technologies for remediation of soils and groundwater in a municipal solid waste landfill site – A review. **Chemosphere**, v. 227, p. 681-702, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.053>. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.04.053.

ZHANG, Y.; XUE, Y.; ZHAO, J.; WANG, L. Heavy metal contamination in soils and its source identification using magnetic susceptibility and multivariate statistical methods: A case study in Xining, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 207, p. 111243, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111243>. doi:10.1016/j.ecoenv.2020.111243.

ZUNAIRA SHABBIR, Z.; SADEGHI, S.; NIKSEFAT, M. Copper contamination and its effects on soil and human health: A comprehensive review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 11, p. 3929, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph17113929>. doi:10.3390/ijerph17113929.