

## Artigo

## Adsorção Simultânea do Cu (II), Zn (II) e Ni (II) em Argilas da Formação Solimões

Cardoso V. M. M;\* Lemos V. P.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (2), 169-189. Data de publicação na Web: 7 de dezembro de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

### Simultaneous Adsorption of Cu (II), Zn (II) and Ni (II) on Clays from Solimões Formation

**Abstract:** This study aims to evaluate the mineralogical influence on competitive adsorption of transition metal ions on sediments from Solimões formation (HIRA, H6B, H9F E H23A). The characterization of sediment samples was performed by chemical and mineralogical analyzes. The adsorption experiments were conducted under natural pH conditions and the experimental isotherm data were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm equations. Parameters of thermodynamic equilibrium were determined and the adsorption affinity of metal ions was investigated. The results indicated that the sediments contain especially the following minerals: illite, kaolinite and quartz in all samples; montmorillonite Ca-Mg in samples HIRA, H23A and H9F; interstratified mica-smectite in the samples H6B and H9F; albite (Na[Si<sub>3</sub>Al]O<sub>8</sub>) in the H9F; gypsum (CaSO<sub>4</sub> 2.H<sub>2</sub>O) in the HIRA. The pH values for adsorption of metal ions and q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>) decreases in the order: pH) 3.8 to 5.4 (HIRA), 3.0 to 4.4 (H9F), 2.6 to 3.2 (H23A); mg g<sup>-1</sup> of Cu (II) = 211 (H9F), 205 (H23A), 159 (HIRA) and 146 (H6B); mg g<sup>-1</sup> of Zn (II) = 153 (H23A = HIRA), 116 (H9F) and 99 (H6B); mg g<sup>-1</sup> of Ni (II) = 131 (H23A = HIRA), 125 (H6B) and 120 (H9F). The data obtained for the Gibbs free energy ( $\Delta G^{\circ} = -37.91$  to  $-32.2$  kJ mol<sup>-1</sup>), Freundlich constant ( $n_F = 1.56$  to  $3.75$ ) and separation factor ( $K_{RL} = 0.025$  to  $0.80$ ), are compatible with heterogeneous systems, in physical-chemical, favorable and spontaneous processes. The affinities of metal ions on sediment samples follow the order: Cu>Zn>Ni (HIRA and H23A), Cu>Zn= Ni (H9F) and Cu>Ni>Zn (H6B).


**Keywords:** Clay minerals; transition metals ions; competitive adsorption.

### Resumo

Este estudo tem como objetivo avaliar a influência mineralógica na adsorção competitiva de metais de transição em amostras de sedimentos da Formação Solimões (HIRA, H6B, H9F E H23A). A caracterização das amostras de sedimentos foi efetuada a partir de análises mineralógicas e químicas. Os experimentos de adsorção foram realizados sob condições naturais de pH e os dados das isotermas experimentais foram analisados usando as equações de Langmuir e Freundlich. Parâmetros de equilíbrio termodinâmicos foram determinados e investigadas as afinidades de adsorção dos íons metálicos nas amostras de sedimentos. Os resultados indicaram que os sedimentos contêm especialmente os minerais: illita, caulinita e quartzo em todas as amostras; montmorillonita Ca-Mg nas amostras HIRA, H23A e H9F; interstratificado mica-esmectita nas amostras H6B e H9F, albita (Na[Si<sub>3</sub>Al]O<sub>8</sub>) em H9F e gipso (CaSO<sub>4</sub> 2.H<sub>2</sub>O) em HIRA. Os valores de pH final de adsorção dos íons metálicos e os de q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>) decrescem na ordem: pH) 3,8-5,4 (HIRA), 3-4,4 (H9F), 2,6 a 3,2 (H23A e H6B); mg g<sup>-1</sup> de Cu (II) = 211 (H9F), 206 (H23A), 146 (H6B) e 158 (HIRA); Zn (II) = 153 (H23A = HIRA), 116 (H9F) e 99 (H6B); Ni (II) = 131 (H23A = HIRA), 125 (H6B) e 120 (H9F). Os dados obtidos para energia livre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ} = -37,91$  a  $-32,2$  kJ mol<sup>-1</sup>), constantes de Freundlich ( $n_F = 1,56$  a  $3,75$ ) e factor de separação ( $K_{RL} = 0,025$  a  $0,80$ ), são compatíveis com sistemas heterogêneos, físico-químicos, favoráveis e espontâneos. As afinidades dos íons metálicos nos sedimentos seguem a ordem Cu>Zn>Ni (HIRA e H23A), Cu(>Zn=Ni (H9F) e Cu>Ni>Zn (H6B).

**Palavras-chave:** Minerais de argila; íons de metais de transição; adsorção competitiva.

\* Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Cidade Universitária Prof. José Silveira Netto, Setor Básico, Rua Augusto Corrêa, 01, Campus Guamá, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

 [ymmc1980@gmail.com](mailto:ymmc1980@gmail.com)

DOI: [10.5935/1984-6835.20140014](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140014)

## Adsorção Simultânea do Cu (II), Zn (II) e Ni (II) em Argilas da Formação Solimões

Vivian Mariana M. Cardoso,\* Vanda P. Lemos

Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Cidade Universitária Prof. José Silveira Netto, Setor Básico, Rua Augusto Corrêa, 01, Campus Guamá, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

\* [vmmc1980@gmail.com](mailto:vmmc1980@gmail.com)

*Recebido em 12 de julho de 2012. Aceito para publicação em 4 de novembro de 2013*

1. Introdução
2. Materiais e Métodos
3. Resultados e Discussão
4. Conclusões

### 1. Introdução

A alta precipitação pluviométrica na região Amazônica parece não exercer influência negativa na disponibilidade de micronutrientes nos sedimentos ou solos, da Formação Solimões no Estado do Acre; este aspecto advém da presença peculiar de minerais de argila dos grupos da esmectita e mica nos sedimentos,<sup>1</sup> que apresentam estruturas favoráveis para adsorção de cátions metálicos  $M^{2+}$ .<sup>2</sup>

Há evidências que a lixiviação de micronutrientes pode ser controlada a partir de reações de adsorção de metais de transição em minerais de argila, como a caulinita e esmectita<sup>3-5</sup> ou reações de complexação com substâncias húmicas comuns em solos ou sedimentos,<sup>6</sup> com os componentes da matéria orgânica dissolvida, que é uma mistura de compostos poliaromáticos.<sup>7,8</sup>

A eficiência dos minerais de argila como adsorventes de espécies químicas depende da seletividade ou adsorção preferencial e da energia de adsorção de diferentes adsorvatos sobre certos adsorventes.<sup>9</sup> Cátions metálicos  $M^{n+}$  podem ocorrer nos solos como íons disponíveis retidos nos componentes minerais dos solos por adsorção física (adsorção não específica) ou adsorção química (adsorção específica), participando de reações de precipitação e dissolução e ligados a compostos orgânicos.<sup>10</sup>

Durante a adsorção há distribuição dos íons metálicos nos sítios adequados dos minerais de argila e esta distribuição depende da afinidade de uma espécie química sobre outra, que por sua vez depende de um conjunto de fatores, tais como, raio iônico, constantes de hidrólise e produtos de solubilidade dos hidróxidos formados, como nos sistemas de adsorção simultânea envolvendo íons de metais de transição, Mn (II), Co (II), Ni (II) e Co (II)<sup>11-13</sup> ou metais pesados, como Pb (II) e Hg (II).<sup>14</sup>

A afinidade de adsorção é geralmente avaliada pelo coeficiente de distribuição, definido pela relação entre a quantidade adsorvida na fase sólida pela concentração de equilíbrio na fase líquida,<sup>15-16</sup> que é muito utilizado na avaliação da afinidade de processos de adsorção envolvendo competição entre íons metálicos por um adsorvente,<sup>11-13</sup> ou competição simultânea de íons metálicos por vários adsorventes, como ocorre naturalmente em solos ou sedimentos<sup>17-19</sup> e sedimentos.<sup>20-21</sup>

Experimentos de adsorção competitiva simultânea de íons metálicos ou outras espécies químicas por diferentes minerais de argila, como caulinita<sup>3,11-13,22</sup> e mica,<sup>23</sup> têm grande importância nos trabalhos envolvendo remediação de solos e seletividade de adsorventes adequados na retenção simultânea de diferentes espécies químicas.<sup>16-18</sup> Os sedimentos da Formação Solimões apresentam características que se enquadram como adsorventes adequados de íons metálicos, haja vista a versatilidade de minerais de argila presentes nesses sedimentos, além de outros minerais, como feldspatos e gipso.<sup>1</sup> Com base nessas características foram utilizadas amostras selecionadas de sedimentos da Formação Solimões do Estado do Acre como materiais de partida no presente estudo, que teve como principais objetivos: a simulação de condições naturais de pH e força iônica em processos de adsorção de íons metálicos, a fim de verificar a assembleia mineral dos sedimentos mais eficiente na remoção do  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em meio aquoso; a utilização de modelos de isoterma aplicados a sistemas homogêneos e heterogêneos na descrição do equilíbrio dos processos de adsorção, com intuito de obter informações sobre a homogeneidade e/ou heterogeneidade dos sistemas de adsorção; avaliação das ordens de afinidades dos íons metálicos pelos sítios adsorventes; determinação dos coeficientes de separação, variações de energia livre e indicação da viabilidade e espontaneidade dos processos de adsorção.

## 2. Materiais e Métodos

### *Materiais*

#### *Amostras de sedimentos*

Os trabalhos de amostragem realizados por pesquisadores da Universidade Federal do Pará, sob coordenação do professor Dr. Marcondes,<sup>25</sup> propiciaram a seleção de quatro amostras de sedimentos, representadas aqui como H23A, HIRA, H6B e H9F, coletadas em locais onde são observados geralmente afloramentos dos sedimentos, como às proximidades de rodovias BR-364, nos municípios de Feijó (H23A) e Rio Branco (H1RA), e BR-317, próximo do município Assis Brasil (H6B e H9F) no Estado do Acre .

#### *Reagentes*

1. Soluções padrões  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  da Aldrich: solução de Zn em HCl 1wt % e soluções de Cu e Ni em  $\text{HNO}_3$  1wt %.
2. Ácidos da Merck: HF (40%,  $1,13 \text{ kg L}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%,  $1,84 \text{ kg L}^{-1}$ ),  $\text{HClO}_4$  (60%,  $1,53 \text{ kg L}^{-1}$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (89%,  $1,75 \text{ kg L}^{-1}$ , HCl (37-38 %).
3. Sais da da Aldrich: ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (99% ),  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%), etilenodiamina tetraacetato de sódio,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ,  $\text{NaO}_2\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}) \text{CH}_2 \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}) \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99 %).
4. KCl (Merck, 99,5% ).
5. Indicador difenilamina-4-sulfonato de bário,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2\text{Ba}$  (Aldrich, 98%).

#### *Instrumentos utilizados*

1. ICP-OES Varian Vista-MPX-CCD usado nas medidas das concentrações dos cátions trocáveis.

2. Espectrômetro da Varian Spectra AA 200, modalidade chama com mistura ar-acetileno

### **Métodos usados na caracterização dos sedimentos**

#### *Análises Mineralógicas*

As análises mineralógicas foram realizadas por difração de raios X (DRX) pelo método do pó (sem separação granulométrica) e em lâminas orientadas secas ao ar (SA), em atmosfera de etileno glicol (Gly) e calcinadas a 500° C, a fim de confirmar a identificação dos minerais de argila previamente indicados pelo método do pó. Neste caso a identificação dos minerais foi feita com base nas instruções dadas por Brown & Brindley e Moore & Reynolds,<sup>25-26</sup> que foram resumidas

e indicadas na Tabela 1 e Figura 1. Os valores de d(001) em nm (espaçamentos basais) correspondentes aos minerais de argila sem tratamentos são indicados como SA, por exemplo: os minerais de argila do grupo da esmectita sódica apresentam em lâminas orientadas SA o valor d(001)=1,25 nm. Neste exemplo o mineral de argila sofre expansão para 1,7 nm em Gly, contração para 1,0 nm em T=500 °C e no intervalo de temperatura 700-1000 °C a reflexão desaparece.

O difratômetro usado nas análises foi um modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com tubo de raios X cerâmico e ânodo de cobre ( $k\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ ), ajustado a 40 kV e 30 mA. Os registros foram realizados nos intervalos 5° a 75° em 2 $\theta$ ; tamanho do passo 0,02° em 2 $\theta$  e 10 s o tempo/passos; fenda divergente de 1/4 e anti-espalhamento de 1/2, máscara de 10 mm para as amostras totais; e de 2 $\theta = 3-35^\circ$  para as lâminas orientadas.

**Tabela 1.** Espaçamentos basais (EB) , d(001) em nm, de minerais de argila argilas em amostras orientadas secas ao ar (SA) e após tratamento com etileno-glicol (Gly) e em T= 500 °C

Mineral	SA	Gly	500 °C	EB desaparecem
<b>Caulinita</b>	0,70	0,70	Desaparece	500-550 °C
<b>Ilita (mica)</b>	1,00	1,00	1,00	700-800 °C
<b>Esmectita (Ca, Mg)</b>	1,50	1,70	1,00	700-1000 °C
<b>Esmectita (Na)</b>	1,25	1,70	1,00	700-1000 °C
<b>Interest. mica-esmectita</b>	1,3-1,4	1,3-1,4	1,3-1,4	700-1000 °C

#### *Análises Químicas*

Concentração total ( $C_{total}$ ) do alumínio e carbono orgânico

A determinação de  $C_{total}$  do Al foi efetuada a partir de ataque ácido das amostras com HClO<sub>4</sub>: HF (1:10), seguido de fluorização em

T= 300 °C e dissolução dos resíduos com HCl 2 mol L<sup>-1</sup>. O alumínio foi determinado pelo método indireto, caracterizado pela reação do Al<sup>3+</sup> com o complexante EDTA (etilenodiamina tetra acetato de sódio).

O carbono orgânico foi determinado pelo método de Walkley-Black, que consiste na oxidação da matéria orgânica com K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e

reação do excesso do oxidante com solução de  $\text{Fe}^{2+}$  em meio fortemente ácido e em presença do indicador difenilamina sulfonato de bário. Este método considera que o dicromato de potássio oxida apenas 77 % de C da matéria orgânica (MO) e que a matéria orgânica nos solos contém cerca de 58% de C. Portanto, para obter a concentração de carbono orgânico total (COT) deve ser efetuada multiplicação do carbono orgânico parcial pelo fator 1,2987 e para transformar o valor do COT obtido em MO deve ser efetuada outra multiplicação pelo fator 1,7241.<sup>27-28</sup>

#### *Estimativas das cargas superficiais*

As cargas superficiais foram estimadas a partir de medidas de pH de suspensões em água ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) e em solução de KCl 1 mol  $\text{L}^{-1}$  ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ), com relação sólido:líquido igual a 1:2,5.

As diferenças entre os valores de pH em KCl e em água ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) resultam em valores estimados das cargas superficiais. Nos casos de solos e sedimentos argilosos ou com elevadas concentrações de matéria orgânica os valores  $\Delta\text{pH}$  são negativos, então as cargas superficiais são negativas.<sup>29</sup>

Capacidade de troca de cátions (CTC) efetiva

A CTC<sub>efetiva</sub> corresponde às cargas dos sedimentos que estão disponíveis para os processos de troca e é definida pela somatória das bases ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) mais  $\text{Al}^{3+}$  trocável.<sup>29</sup>

$$\text{CTC}_{\text{efetiva}} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} = \text{SB} + \text{Al}^{3+}$$

A extração do cálcio e magnésio ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) trocáveis foi feita com KCl 1 mol  $\text{L}^{-1}$  e as do potássio ( $\text{K}^+$ ) e sódio ( $\text{Na}^+$ ) trocáveis com extrator de Mehlich 1.<sup>28</sup> As concentrações dos cátions trocáveis foram medidas por ICP-OES Varian Vista-MPX-CCD.

#### *Experimentos de adsorção*

Os experimentos de adsorção foram realizados com base no método conhecido como batelada, empregado em vários experimentos de adsorção,<sup>32-34</sup> que envolvem as seguintes etapas: preparação das soluções aquosas dos adsorvatos (soluções com os micronutrientes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ); preparação das suspensões aquosas contendo os adsorventes (amostras de solos) e os adsorvatos; agitação e filtração das suspensões; medidas das concentrações de equilíbrio.

#### *Preparação das suspensões aquosas contendo $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$*

A partir de soluções padrões de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  (Aldrich, C= 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  em HCl 1 wt % para o zinco e  $\text{HNO}_3$  1 wt % para o cobre e níquel) foi preparado um volume de 1000 mL de solução padrão, C= 250 mg  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Volumes adequados desta solução, correspondentes à faixa de C = 50 mg  $\text{L}^{-1}$  a 160 mg  $\text{L}^{-1}$  e volume final de 30 mL, foram calculados e adicionados em quatro séries de 8 frascos, contendo 0,3g de cada amostra, perfazendo o total 32 suspensões aquosas. As suspensões aquosas resultantes não sofreram ajustes de pH e força iônica a fim de verificar as variações destes parâmetros em relação às quantidades adsorvidas de íons metálicos nas distintas assembleias mineralógicas presentes nas amostras de sedimentos argilosos, sem tratamentos prévios, e obter dados de adsorção sob condições mais próximas das que ocorrem naturalmente em solos e sedimentos.

#### *pH das suspensões aquosas, concentrações de equilíbrio e quantidades adsorvidas*

Antes da agitação foram efetuadas medidas potenciométricas de pH das suspensões aquosas contendo os íons

metálicos. Estas medidas foram efetuadas imediatamente após a preparação das suspensões aquosas. As concentrações iniciais ( $C_i$ ) dos íons metálicos não foram medidas porque a adsorção dos íons inicia logo após o contato das soluções com as amostras dos adsorventes. Portanto,  $C_i$  foi considerado igual a concentração correspondente a cada volume de solução padrão adicionado nas suspensões ( $C_i = 50, 60, 80, 100, 120, 140, 150$  e  $160 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ).

As suspensões foram agitadas por 16 h, em agitador orbital e em temperatura ambiente ( $\pm 30^\circ\text{C}$ ). Em seguida foram efetuadas filtrações a vácuo. As concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  nos filtrados foram medidas por espectroscopia de absorção atômica (AAS) em um espectrômetro da Varian Spectra AA 200, modalidade chama com mistura ar-acetileno. Estas concentrações são as concentrações de equilíbrio ( $C_e$ ). Para cada valor de  $C_e$  foi calculada a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) pela Equação 1:<sup>30-32</sup>

$$qe(\text{mg g}^{-1}) = \frac{(C_i - C_e)}{m(\text{g})} \times V \quad (\text{Equação 1})$$

Onde,  $C_i$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente;  $V$  é o volume da solução (L),  $m$  é a massa do adsorvente (g).

#### Modelos de Isotermas de adsorção

Na descrição do equilíbrio dos experimentos de adsorção foram selecionados os modelos de isotermas de adsorção: de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir é adequado para sistemas homogêneos e é o mais utilizado porque a partir de sua constante de afinidade  $K_L$  é possível determinar parâmetros indicativos da afinidade, viabilidade e espontaneidade de reações de adsorção. O modelo de isoterma de Langmuir é representado pela Equação 2:<sup>33</sup>

$$qe(\text{mg g}^{-1}) = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde,  $q_{\max}$  é a quantidade máxima adsorvida,  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de afinidade e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio.

O modelo de Freundlich é aplicado para descrever o equilíbrio de sistemas heterogêneos e é expressa pela Equação 3:<sup>34</sup>

$$qe = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde,  $qe$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representa a quantidade adsorvida,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $n$  (adimensional) é o fator de heterogeneidade e  $K_F$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) pode sugerir a intensidade de adsorção dos adsorvatos nos adsorventes.

Nos ajustes dos experimentais de adsorção aos modelos de isotermas referidos acima foi usado o programa Origin 6.0.

#### Coefficiente de separação

O grau de desenvolvimento e da espontaneidade da reação de adsorção é obtido a partir da avaliação do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação  $K_R$ , que indica a viabilidade e espontaneidade, por meio da equação:<sup>35-36</sup>

$$K_R = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde,  $C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial do íon e  $K_L$  é a constante de Langmuir. A adsorção é considerada viável e espontânea sob a condição:  $0 < K_R < 1$ .

### **Energia livre de Gibbs e constante de equilíbrio termodinâmica**

Em estudos de adsorção, a espontaneidade das reações de adsorção é confirmada com base na variação da energia livre de Gibbs, que é calculada pela equação:<sup>4,37-38</sup>

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_L \quad (\text{Equação 5})$$

Onde,  $\Delta G^{\circ}$  é a variação da energia livre ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  a constante universal dos gases ( $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta em kelvin (K) e  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mol}^{-1}$ ).

As diferenças de energia livre ao longo de um processo de adsorção podem ser verificadas se  $K_L$  na Equação 5 é substituído pela constante de distribuição  $K_d$ , correspondente a cada ponto de adsorção. Neste caso, a energia livre é calculada pela equação:<sup>37,38</sup>

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_d \quad (\text{Equação 6})$$

Onde,  $K_d$  é a constante de equilíbrio termodinâmica aparente,<sup>32</sup> calculada pela equação:

$$K_d = q_e/C_e \quad (\text{Equação 7})$$

Na equação 7  $q_e$  é a quantidade adsorvida e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio.

As reações são espontâneas quando o valor de  $\Delta G^{\circ}$  é negativo. O valor em módulo de  $\Delta G^{\circ}$  permite indicar a espontaneidade dos processos de adsorção e se o processo é químico ou físico. Os seguintes processos são indicados de acordo com valores de  $\Delta G^{\circ}$ : fisissorção se  $\Delta G^{\circ} < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; fisissorção juntamente com quimissorção se  $\Delta G^{\circ} = 20$  a  $80$ ; quimissorção se os valores de  $\Delta G^{\circ}$  são superiores a  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>39</sup>

### **Avaliação das afinidades íons metálicos nos sedimentos argilosos**

A afinidade de íons pelos sítios adsorventes pode ser preliminarmente avaliada com base na constante de afinidade  $K_L$  de Langmuir, conforme demonstrado em vários estudos anteriores.<sup>31-32,37</sup> Avaliações mais eficientes sobre as afinidades de íons metálicos em minerais de argila,<sup>3,4,10-12</sup> solos<sup>16-17</sup> e sedimentos<sup>21-22</sup> e bioadsorventes,<sup>13</sup> são realizadas com base nas constantes de distribuição ( $K_d$ ), correspondentes aos pontos iniciais dos processos de adsorção, onde há menor cobertura dos adsorvatos nos adsorventes.<sup>15,16</sup> A constante de distribuição ( $K_d$ ) é considerada igual a constante de equilíbrio termodinâmica, calculada a partir da Equação 7.

Neste estudo as afinidades de adsorção competitiva dos íons metálicos foram avaliadas com base nos valores das constantes  $K_L$  de Langmuir e nos coeficientes de distribuição, combinados com os raios iônicos e constantes de hidrólise dos íons metálicos.

## **3. Resultados e Discussão**

### **Caracterização dos sedimentos**

#### **Dados de difração de raios X (DRX)**

Os dados de DRX das amostras analisadas pelo método do pó (Figura 1) indicam que as amostras são constituídas principalmente por minerais de argila 2:1 (esmectita e mica) e 1:1 (caulinita) e quartzo. Os outros minerais em concentrações expressivas identificados foram o gipso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na amostra HIRA e albita ( $\text{Na}[\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_8$ ) na H9F.

As reflexões 001, 022 e 200, correspondentes às distâncias interplanares 1,007; 0,335 e 0,255 nm, obtidas para o grupo da mica, indicam a presença de

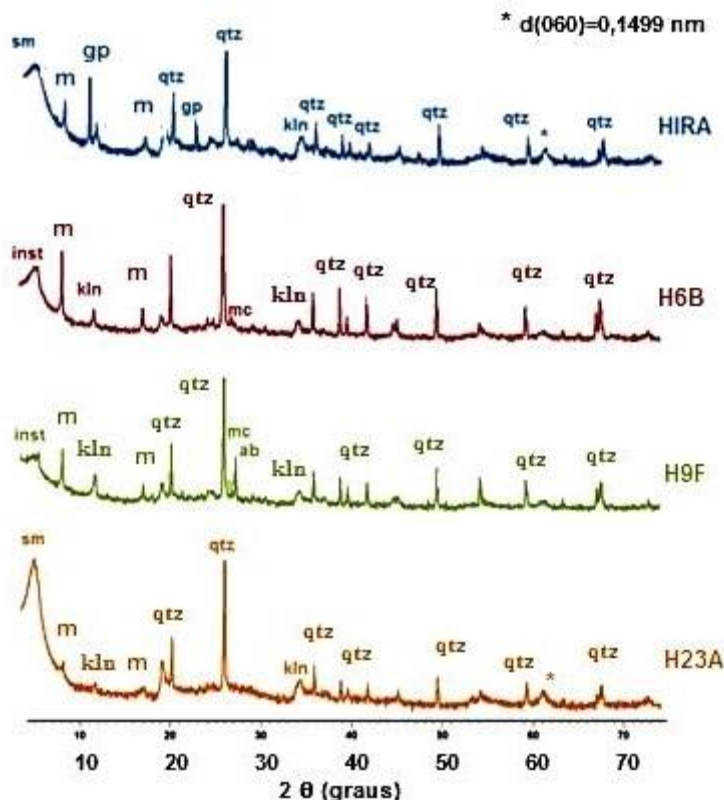
espécies dioctaédrica, como a illita. No grupo da esmectita foi indicada a espécie dioctaédrica montmorillonita, caracterizada pela reflexão  $d(060)$ , conforme mostram os dados de DRX das amostras HIRA e H23A (Figura 1).

Os resultados das análises das amostras em lâminas orientadas secas ao ar (SA), em atmosfera de etileno glicol (Gly) e calcinadas em  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figuras 2) confirmaram, conforme guia de identificação de minerais de argila (Tabela 1), a ocorrência da caulinita, illita e esmectita. A caulinita é confirmada pela reflexão em  $2\theta \sim 14,351^{\circ}$ , correspondente à  $0,716\text{ nm}$  em lâminas SA e Gly e desaparecimento desta reflexão em  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . No caso do grupo da esmectita, destacado especialmente nas amostras HIRA e H23A (Figura 2A), foi preliminarmente verificado (em lâminas SA) que a composição química enquadra-se na variedade magnésiana a cálcica, conforme indica a reflexão em  $2\theta \sim 6,645^{\circ}$ , equivalente à distância interplanar  $1,45\text{ nm}$ , diferente da variedade sódica, que apresenta reflexão correspondente à  $1,256\text{ nm}$ , mas ambas variedades sofrem expansão para  $1,7\text{ nm}$  em atmosfera de etileno glicol. Quando calcinadas sofrem contração para  $1,0\text{ nm}$ . O grupo da mica foi confirmado pela reflexão

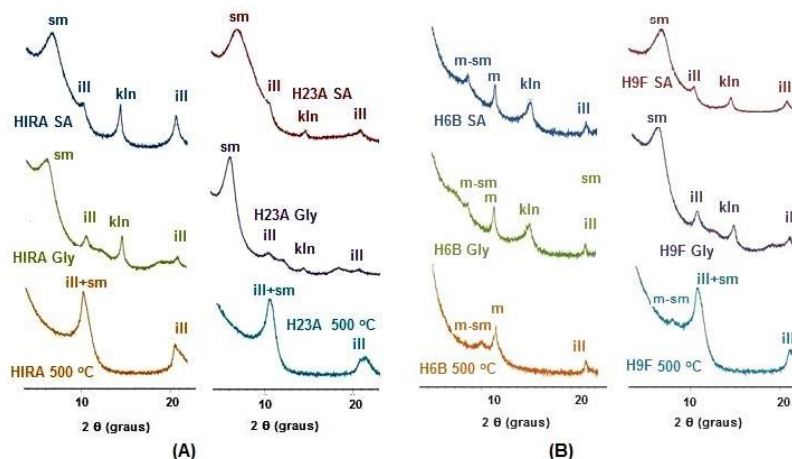
em  $2\theta \sim 12,5^{\circ}$  (em lâminas SA), correspondente à distância interplanar de  $1,0\text{ nm}$ , que não sofre modificações em atmosfera de etileno glicol e sob calcinação em  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O aumento das intensidades relativas, verificado nesta temperatura, é resultante da superposição da reflexão do grupo da mica com a do grupo da esmectita.

Além dos minerais de argila referidos acima, aparece ainda na amostra H6B (Figura 2B) pequena reflexão em  $2\theta \sim 5,981^{\circ}$ , correspondente a  $1,4\text{ nm}$ , que preliminarmente poderiam ser atribuída ao grupo da vermiculita, por não sofrer alteração em atmosfera de etileno glicol. Porém, em  $T = 500^{\circ}\text{C}$  ocorre contração, de  $1,4\text{ nm}$  para  $1,213\text{ nm}$ . Na amostra H9F (Figura 3B) não foi possível observar o pico em  $1,4\text{ nm}$  nas condições SA e Gly, devido à presença de esmectita nesta amostra, mas foi verificado a presença de um pico com  $d = 1,352\text{ nm}$ , em  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Estas características indicam a presença de minerais interestratificados do tipo mica-esmectita nas amostras H6B e H9F. Os minerais interestratificados são formados de camadas mistas e por diferentes tipos de argilas alternadas. A mistura pode ser regular (ordenado ou segregado) ou ao acaso.<sup>26</sup>





**Figura 1.** Minerais identificados por DRX (método do pó): grupo da esmectita (sm), grupo da mica (m), caulinita (kln), gipso (gp), quartzo (qtz), microclíneo (mc) e albita (ab)



**Figura 2.** Minerais de argila identificados por DRX: A e B) amostras orientadas secas ao ar (SA), em atmosfera de etileno glicol (Gly) e calcinadas a 500 °C. Mica-esmectita (m-sm)

*Carga superficial e matéria orgânica*

Os dados das propriedades químicas e físico-químicas (Tabela 2) indicam que os

valores de  $pH_{H_2O}$  são mais elevados do que em solução  $pH_{KCl}$ , apresentando assim valores de  $\Delta pH$  negativos (variando entre -1,34 a -3,12), ratificando a predominância de líqüidas negativas no solo, assim como a presença de

matéria orgânica e minerais de argila, podendo adsorver maior quantidade de cátions, quando disponíveis.

Os resultados da matéria orgânica mostram média de 2,51 %. As concentrações de matéria orgânica são consideradas altas, segundo a classificação indicada por Tomé Jr (1997).<sup>40</sup> De acordo com esta classificação as concentrações de matéria orgânica dos solos são consideradas baixas, médias e altas quando são menores que  $15 \text{ g dm}^{-3}$ , entre 5 a  $25 \text{ g dm}^{-3}$  e acima de  $25 \text{ g dm}^{-3}$ , respectivamente. A matéria orgânica presente nos solos consiste de uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais e das atividades de síntese de microorganismos.<sup>41</sup> A atuação da matéria orgânica na agregação de partículas confere ao solo condições favoráveis de arejamento e friabilidade, além de aumentar a retenção de água em solos e ser responsável em grande parte pela capacidade de troca de cátions.<sup>42</sup>

Nos estudos dos sedimentos de praias e barrancos holocênicos do Acre praticamente não foram encontrados matéria orgânica; e quando esta ocorre está na forma de restos de vegetais, como folhas, sementes e troncos, ou seja, não constituídos de húmus; no entanto a sua fertilidade é compensada pelos minerais de argila que constituem a fração areia fina e silte; isto mostra que

embora a matéria orgânica seja importante à fertilidade dos solos, ela não é imprescindível na fertilidade, apesar de sua presença não ser dispensável.<sup>43</sup>

$$CTC_{efetiva} \text{ e } C_{total} Al_2O_3$$

Comparando os valores de  $CTC_{efetiva}$  entre as amostras analisadas (Tabela 2) verifica-se que amostra HIRA apresenta valor muito maior do que as das outras amostras. Este aspecto sugere que a amostra HIRA é a mais adequada para adsorção de cátions por troca iônica. Neste caso, a adsorção deve ocorrer especialmente nos sítios adsorventes dos minerais de argila, que se apresentam em concentrações mais elevadas na amostra HIRA do que nas outras amostras, conforme pode ser deduzido pela comparação de  $C_{total}$  de  $Al_2O_3$  entre as amostras. O valor mais elevado de  $C_{total}$  de  $Al_2O_3$  na amostra HIRA, assim como também na amostra H23A, reflete diretamente a concentração de minerais de argila, pois não foi identificado outro mineral contendo alumínio. Estas duas amostras apresentam valores de  $C_{total}$  de  $Al_2O_3$  muito próximos e por isso devem conter minerais de argila em concentrações aproximadamente equivalentes. A principal razão pela grande diferença entre os valores de  $CTC_{efetiva}$  entre essas duas amostras é a presença de gesso na amostra HIRA.

**Tabela 2.** Propriedades químicas e físico-químicas dos sedimentos

Propriedades	HIRA	H6B	H9F	H23A
pH <sub>H2O</sub>	8,36	5,99	9,14	5,24
pH <sub>KCl</sub>	7,02	3,57	6,02	3,16
C.superficial	-1,34	-2,42	-3,12	-2,08
%MO	2,44	2,58	2,45	2,58
Ca <sup>2+</sup> /cmol kg <sup>-1</sup>	1,18	0,12	5,15	3,86
Mg <sup>2+</sup> /cmol kg <sup>-1</sup>	2,81	2,14	2,15	1,81
K <sup>+</sup> /cmol kg <sup>-1</sup>	4,30	0,31	0,29	0,14
Na <sup>+</sup> /cmol kg <sup>-1</sup>	0,53	0,23	0,26	0,20
Al <sup>3+</sup> /cmol kg <sup>-1</sup>	0,60	0,57	0,29	0,55
CTC <sub>efetiva</sub>	25,42	3,,37	8,14	6,56
C <sub>total</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,17	12,79	12,27	17,44

### Dados de adsorção

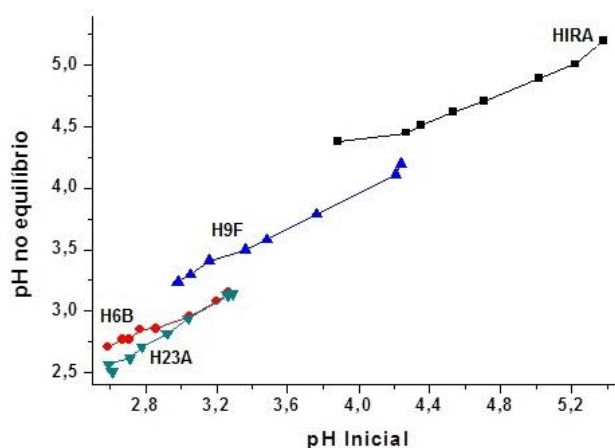
#### Quantidades adsorvidas dos íons cobre, zinco e níquel nos solos em função do pH

Com base na relação entre o pH das suspensões aquosas antes e após adsorção (pH de equilíbrio) foi verificado que as amostras HIRA e H9F, que contêm os minerais de argila comuns (mica e caulinita) mais esmectita, e ainda outros minerais adsorventes, como o gipso em HIRA e albita em H9F, adsorvem os íons metálicos sob condições de pH inicial e de equilíbrio mais elevados do que as amostras H6B e H23A (Figura 3). Este aspecto pode ser devido à composição mineralógica menos heterogênea, representada pelos minerais de argila comuns mais esmectita na amostra H23A e interestratificado mica-esmectita na amostra H6B, como principais adsorventes.

Na avaliação das quantidades adsorvidas ( $q_e/\text{mg g}^{-1}$ ) dos íons metálicos em relação ao pH de equilíbrio (pH final) pode se verificada

a separação de pH de equilíbrio para as quatro amostras, especialmente para adsorção em HIRA e H9F (Figura 4). Esta característica reflete diretamente as diferenças mineralógicas entre os adsorventes, conforme indicado também na Figura 3. A amostra que adsorve os íons metálicos em pH mais elevado é a HIRA, devido provavelmente à presença do gipso, que não foi identificado nas outras amostras. Com base nesta avaliação foram feitas as observações (Figura 4):

A adsorção dos íons metálicos na amostra H23A, que contém montmorilonita (predominante), illita e caulinita, ocorre em valores mais baixos de pH (2,6 a 3,2) e as quantidades adsorvidas dos íons nesta faixa de pH são mais elevadas do que para as outras amostras. A adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  nesta amostra é compatível com as observações feitas por Schroth & Sposito (1998),<sup>47</sup> onde foi verificado a partir de dados experimentais que a capacidade de adsorção de íons metálicos em minerais de argila é máxima em baixos valores de pH e tende a decrescer em altos valores de pH.



**Figura 3.** Relação entre  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  e  $\text{pH}_{\text{Equilíbrio}}$  nos processos de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  nas amostras H1RA, H6B, H9F e H23A

Na amostra H23A as variações das quantidades adsorvidas em relação ao pH aumentam gradualmente com o decréscimo de pH de equilíbrio (pH final); nos outros processos de adsorção, e principalmente na adsorção do Ni (II), verifica-se grandes

variações das quantidades adsorvidas em relação ao pH.

A amostra H6B contendo, mica, caulinita e interestratificado mica-esmectita, adsorve também os íons em baixos valores de pH.

Porém, as quantidades adsorvidas são bem menores do que as observadas para a amostra H23A.

A amostra H9F contendo esmectita, illita, caulinita, microclínio e albita adsorve os íons metálicos em valores de pH intermediários, ou seja, em pH entre 2,6 a 3,2; sendo os valores de  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) próximos aos verificados para a amostra H6B.

A amostra que adsorve os três íons metálicos em maiores valores de pH (4,6 a 5,2) é a amostra HIRA que contém esmectita, mica caulinita e gesso, sendo as quantidades adsorvidas de cobre superiores as do níquel e zinco.

### Efeitos da força iônica nos processos de adsorção

Na Figura 5 observa-se que a força iônica aumenta com o decréscimo do pH nos processos de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  nas amostras de solos ou com o aumento das concentrações de íons  $\text{H}^+$  ou outros íons porventura presentes nas suspensões aquosas, haja vista que a força iônica aumenta com o aumento das cargas e concentrações dos íons presentes em um sistema aquoso.

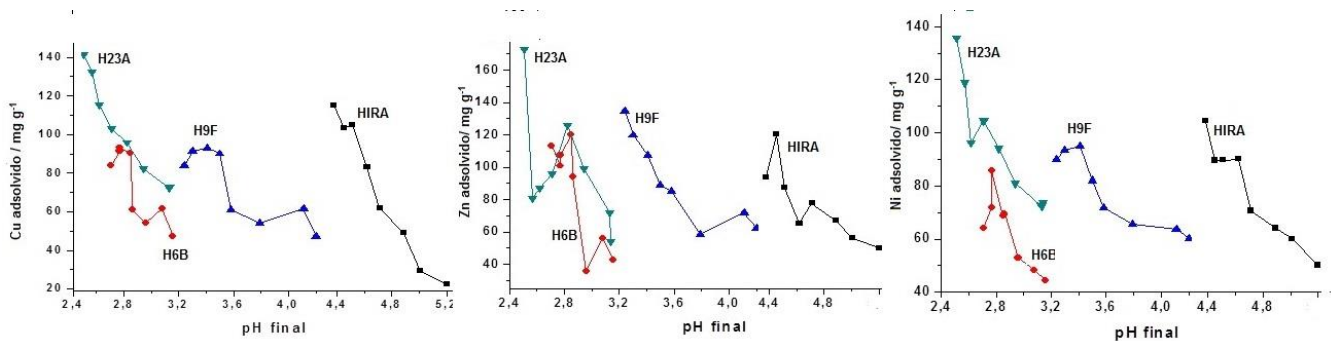


Figura 4.  $\text{pH}_{\text{final}}$  versus quantidade adsorvida de íons Cu (II), Zn (II) e Ni (II) nas amostras de sedimentos da Formação Solimões

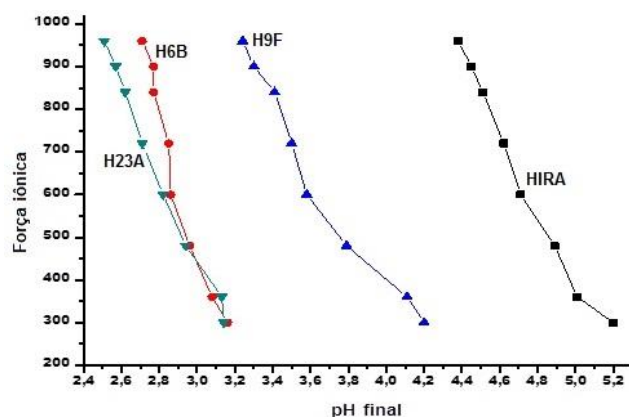


Figura 5.  $\text{pH}_{\text{final}}$  versus força iônica ( $\mu$ ) das suspensões aquosas envolvidas nos processos de adsorção dos íons Cu (II), Zn (II) e Ni (II) nas amostras de sedimentos da Formação Solimões

Segundo Naidu *et al.*, 1994,<sup>44</sup> o aumento da força iônica da solução torna o potencial eletrostático superficial menos negativo,

resultando na diminuição da adsorção catiônica, o que já foi observado na argila montmorilonita.<sup>45</sup> Entretanto, Manning &

Goldberg (1997),<sup>46</sup> trabalhando com caulinita e óxido de ferro e alumínio, respectivamente, demonstraram que a força iônica tem pouco efeito sobre o processo de adsorção.

### Isotermas de adsorção

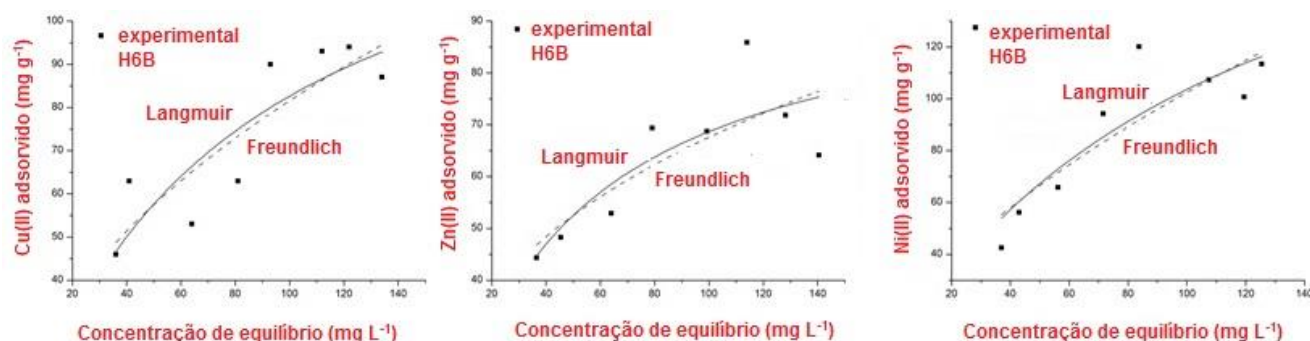
A partir das isotermas de adsorção do Cu (II), Zn (II) e Ni (II) nas quatro amostras de sedimentos (Figuras 6 a 9), foi possível distinguir, segundo a classificação de Giles,<sup>48</sup> três aspectos de isotermas, igualmente distribuídos entre as quatro amostras de sedimentos, sendo assim observados os tipos que se enquadram: ao L2, com leve tendência para H3, verificada na adsorção do Cu em HIRA e Zn em H6B, H9F e H23A, típica de alta afinidade entre os íons metálicos e os

principais minerais adsorventes presentes nestas amostras de sedimentos; ao tipo L1 na adsorção do Zn em HIRA e Cu em H6B, H9F e H23A, que apresenta concavidade para baixo muito mais discreta do que L2, sugerindo afinidade dos íons metálicos inferior a indicada pelo tipo referido acima; ao tipo entre L1 a C1, na adsorção do Ni em HIRA, H6B, H9F e H23A.

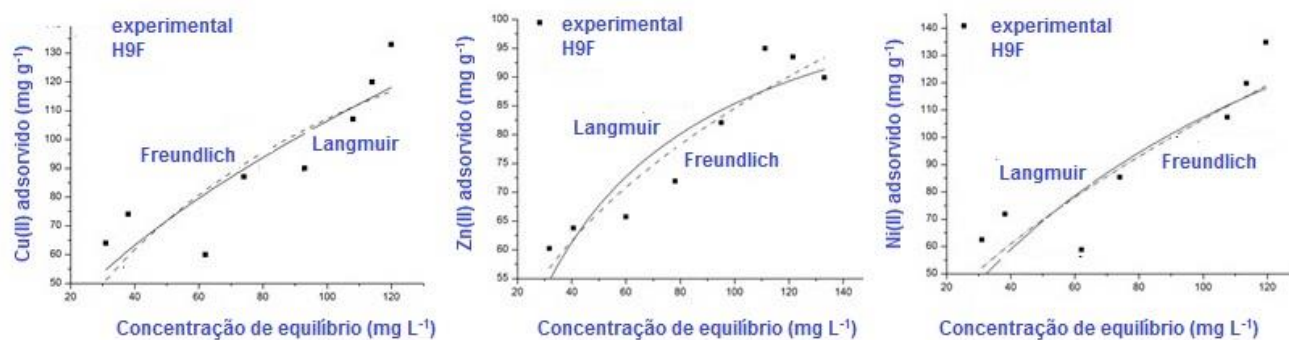
A isoterma do tipo L é comum em processos de adsorção heterogêneos, tais como de Cd em Latossolos (Dias et al. 2001)<sup>49</sup> e Cu e Zn em Nitossolos e Latossolos (Fontes et al., 2003).<sup>50</sup> A isoterma do tipo H apresenta inclinação maior do que a classe L e ambas sugerem altas afinidades para íons metálicos, como de cobre pelos sítios de adsorção dos solos (Silveira & Alleoni, 2003).<sup>51</sup>



**Figura 6.** Isotermas de adsorção dos íons Cu (II), Zn (II) e Ni (II) na amostra HIRA, ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich



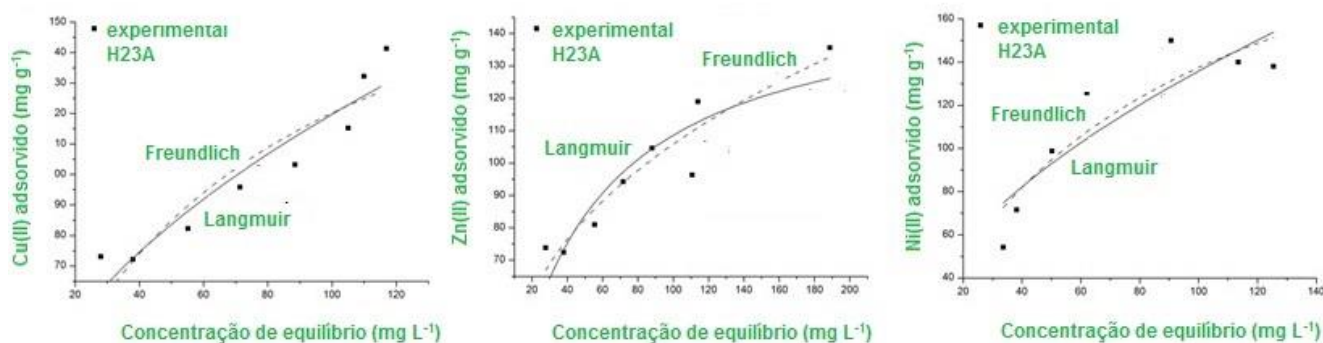
**Figura 7.** Isotermas de adsorção dos íons Cu (II), Zn (II) e Ni (II) na amostra H6B, ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich



**Figura 8.** Isothermas de adsorção dos íons Cu (II), Zn (II) e Ni (II) na amostra H9F, ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich

A isoterma do tipo C apresenta inicialmente uma porção linear e com indicação de participação constante do soluto entre a solução e a superfície dos adsorventes. Este tipo de isoterma tem sido

observada na adsorção de íons metálicos em sistemas homogêneos, como na adsorção de Cu, Ni, Co, Mn (Yavuz et al. 2003),<sup>11</sup> Pb e Cd (Gupta & Bhattacharyya, 2008) na caulinita.<sup>4</sup>



**Figura 9.** Isothermas de adsorção dos íons Cu (II), Zn (II) e Ni (II) na amostra H23A, ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich

Informações sobre a homogeneidade e heterogeneidade de sistemas de adsorção podem ser obtidas a partir dos valores da constante  $n_F$  de Freundlich. Em sistemas heterogêneos os valores de  $n$  encontram-se muito mais distantes da unidade do que os dos sistemas homogêneos.

Neste estudo os valores de  $n_F$  obtidos para as amostras de sedimentos (Tabela 3) são compatíveis com os de sistemas heterogêneos. Em termos mineralógicos estas amostras são consideradas heterogêneas, assim como vários tipos de

solos, tendo-se como exemplos, Latossolos usados na adsorção de Cd<sup>49</sup> e de Nitossolos e Latossolos utilizados na adsorção do Cu e Zn.<sup>50</sup>

As constantes KF de Freundlich, indicadoras indiretas das quantidades adsorvidas, sugerem a seguinte ordem para as eficiências dos íons metálicos nas amostras de sedimentos: Cu (II)>Zn (II)>Ni (II) na amostra HIRA e do íons Zn (II)>Cu(II)>Ni (II) nas amostras H6B, H9F e H23A.

**Tabela 3.** Parâmetros obtidos a partir do modelo de isoterma de adsorção de Freundlich

Amostra	Metal	Kf(L/mg)	n <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>
HIRA	Ni	7,21	1,84	0,6573
	Zn	8,49	1,98	0,9197
	Cu	39,4	3,75	0,7079
H6B	Ni	5,19	1,56	0,7685
	Zn	12,61	2,74	0,6499
	Cu	8,00	1,98	0,7697
H9F	Ni	6,40	1,64	0,7769
	Zn	17,1	2,88	0,8934
	Cu	7,75	1,76	0,7702
H23A	Ni	10,88	1,82	0,7923
	Zn	20,49	2,80	0,9000
	Cu	11,02	1,93	0,8370

As eficiências dos processos de adsorção, avaliadas a partir dos dados de  $q_{\max}$  em  $\text{mg g}^{-1}$  (Tabela 4) segue a ordem em cada amostra: de Cu (II) > Zn(II) > Ni (II) nas amostras HIRA e H23A; Cu(II) > Ni (II) > Zn (II) em H6B; Cu(II) > Ni(II) = Zn (II) em H9F. De acordo com esses dados os processos de adsorção mais eficientes são os do Cu (II) nas amostras H9F, H23A e HIRA.

Na avaliação dos dados experimentais de adsorção, indicados pelas isotermas de adsorção (Figuras 6-9) e valores dos coeficientes R<sup>2</sup> (Tabelas 3-4), pode ser verificado que os melhores ajustes obtidos (maiores valores de R<sup>2</sup>) pelo modelo de Freundlich seguem a ordem Zn (II) em HIRA, H23A e H9F e pelo Langmuir, permanecem os processos de adsorção do Zn (II) em HIRA e H9F, seguidos dos processos de adsorção do Cu e Ni em H23A, como melhores ajustes.

#### *Afinidades íons metálicos nos sedimentos argilosos*

A constante KL de Langmuir, indicadora de afinidade entre adsorvato e adsorvente foi preliminarmente utilizada na avaliação das afinidades dos íons metálicos nas amostras de sedimentos argilosos da Formação Solimões. Os valores dessa constante (Tabela 4) indicam a seguinte ordem preferencial de adsorção dos íons metálicos nos sedimentos argilosos: Cu (II) > Zn (II) > Ni (II) na amostra HIRA; Zn (II) > Cu(II) > Ni (II) nas amostras H6B, H9F e H23A.

Quando as afinidades dos íons metálicos foram avaliadas em relação aos valores de Kd, correspondentes aos valores médios dos três pontos iniciais dos experimentos de adsorção (Tabela 5), foi verificada a mesma ordem de afinidade na amostra HIRA. Nas outras amostras ocorreram as seguintes mudanças nas ordens de afinidades dos íons metálicos: Cu(II) > Ni(II) > Zn(II) em H6B; Cu > Zn = Ni em H9F; Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) em H23A.

**Tabela 4.** Parâmetros obtidos a partir do modelo de isoterma de adsorção de Langmuir e erros de adsorção

Amostra	Metal	$q_{\max}$ (mg/g)	$k_L$ (L/mg)	$R^2$
HIRA	Ni	130	0,0115	0,6512
	Zn	152	0,0135	0,9045
	Cu	159	0,054	0,6699
H6B	Ni	125	0,009	0,6077
	Zn	98	0,0225	0,6951
	Cu	146	0,013	0,7494
H9F	Ni	120	0,008	0,7265
	Zn	116	0,028	0,8437
	Cu	211	0,0103	0,7134
H23A	Ni	131	0,0121	0,8427
	Zn	153	0,024	0,8300
	Cu	205	0,014	0,8460

As afinidades indicadas acima foram comparadas com as obtidas a partir de outros fatores que podem influenciar a atração preferencial dos íons metálicos nos sedimentos argilosos, tais como, constantes de hidrólise e raios iônicos (Tabela 6) dos íons metálicos. Esta avaliação é feita a partir das considerações: em processos de adsorção química e físico-química, quanto menor o valor de  $P_{kh1}$  e quanto maior o raio iônico de um íon metálico maior será a sua afinidade pelo adsorvente.<sup>19,23</sup> A ordem de afinidade indicada com base nessas considerações é  $Cu > Zn > Ni$  nas quatro amostras de sedimentos, que é a mesma verificada a partir de avaliações de  $K_L$  e  $K_d$  na amostra HIRA e a partir de  $K_d$  na amostra H23A.

#### *Abordagem termodinâmica dos processos de adsorção*

De acordo com os dados da Tabela 7 a espontaneidades e viabilidade dos processos de adsorção são indicadas pelos coeficientes de separação (valores de  $K_R < 1$ ) e confirmadas pela valores negativos de

energia livre de Gibbs, que é o parâmetro termodinâmico indicador do grau de afastamento entre o sistema e seu estado de equilíbrio e do sentido no qual um sistema químico prosseguirá espontaneamente.<sup>53</sup> Em todos os processos de adsorção foram obtidos valores de  $\Delta G^0$  (em módulo) superiores a  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( em  $T=25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ), calculados a partir da Equação 5. Estes valores de  $\Delta G^0$  são típicos de adsorção físico-química.<sup>39</sup>

As diferenças entre as viabilidades e espontaneidades tornam-se bem nítidas quando os fatores de separação  $K_R$  e energia Livre são avaliados em relação as concentrações iniciais dos processos de adsorção do cobre, zinco e níquel nos sedimentos argilosos (Figura 10).

As relações entre  $K_R$  e concentrações iniciais dos processos de adsorção (Figura 10) sugerem que os processos de adsorção mais viáveis (menores valores de  $K_R$ ) são o do Zn (II) em H9H e Zn (II) junto com Ni (II) em H23A.



**Tabela 5.** Coeficientes de distribuição obtidos para as amostras de sedimentos

Amostras	Coeficientes de distribuição, $K_d$ (L g <sup>-1</sup> )		
	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)
HIRA	3,200	1,340	1,27
H6B	1,5	1,05	1,12
H9F	1,69	1,55	1,56
H23A	1,93	1,86	1,77

**Tabela 6.**  $pK_{h1}$  e raios iônicos do Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>+</sup> (Sriver 2003)<sup>52</sup>

Amostras	Íons metálicos		
	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)
$Pk_{h1}$	7,53	9,0	9,4
Raio iônico (pm)	117	125	115

**Tabela 7.** Coeficientes de separação ( $K_R$ ) e variações de energia livre  $\Delta G^\circ$ 

Amostras	$K_R$			$\Delta G^\circ$ (Kj mol <sup>-1</sup> )		
	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni
HIRA	0,1-0,25	0,35-0,6	0,45-0,65	-37,91	-34,50	-33,70
H6B	0,3-0,55	0,225-0,45	0,60-0,80	-34,32	-35,76	-33,20
H9F	0,6-0,75	0,025-0,05	0,45-0,70	-33,74	-36,33	-32,90
H23A	0,30-0,60	0,025-0,05	0,025-0,05	-34,32	-35,76	-32,20

Nas relações entre energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) calculada a partir da equação 6) e concentrações iniciais dos processos de adsorção, pode ser observado (Figura 11) oscilações na espontaneidade de todos os processos de adsorção, e principalmente na adsorção do Ni (II) nas quatro amostras de sedimentos. Estas relações mostram que os processos de adsorção são mais espontâneos nas regiões de baixas concentrações iniciais, correspondentes às menores coberturas dos adsorvatos nos adsorventes. Este aspecto ressalta-se principalmente para adsorção do Cu (II) nas amostras HIRA e H23A e para adsorção do Zn (II) nas amostras H9F e H23 A.

*Avaliação das eficiências de adsorção em relação aos atributos químicos e físico-químicos*

Os dados de  $q_{max}$  obtidos para os processos de adsorção (Tabela 4) indicam que os processos mais eficientes são os do Cu (II) nas amostras H9F, H23A e HIRA (ordem decrescente). Esses dados não são justificados pelos obtidos para  $CTC_{efetiva}$ ,  $C_{total}$  de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabela 2), que se encontram nas ordens HIRA>H9F>H23A e HIRA>H23>H9F, e pelos coeficientes de distribuição (Tabela 5), que estão na mesma ordem observada partir de  $C_{total}$  de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os maiores valores de  $q_{max}$  obtidos para o Cu (II) em H9F podem ser justificados pelas concentrações de  $K_2O$ , obtidas em estudo

anterior,<sup>54</sup> pela presença de albita em H9F e pelos valores em módulo de energia livre ( Tabela 7).

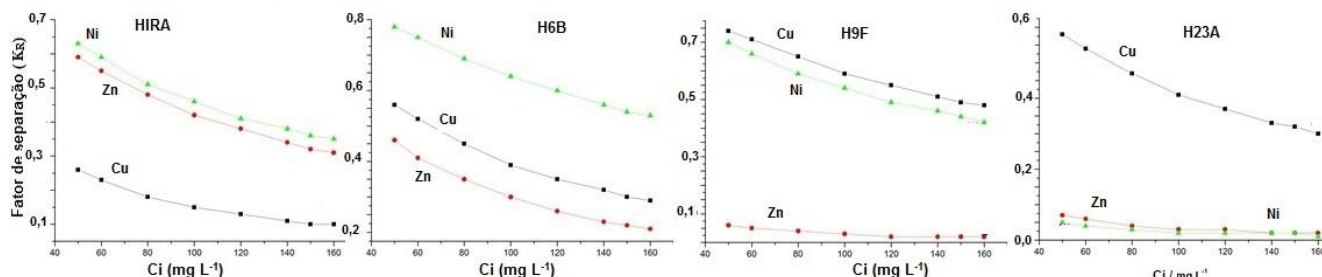


Figura 10. Distribuição do fator de separação nos processos de adsorção do Cu(II), Zn (II) e Ni (II) em sedimentos argilosos da Formação Solimões.

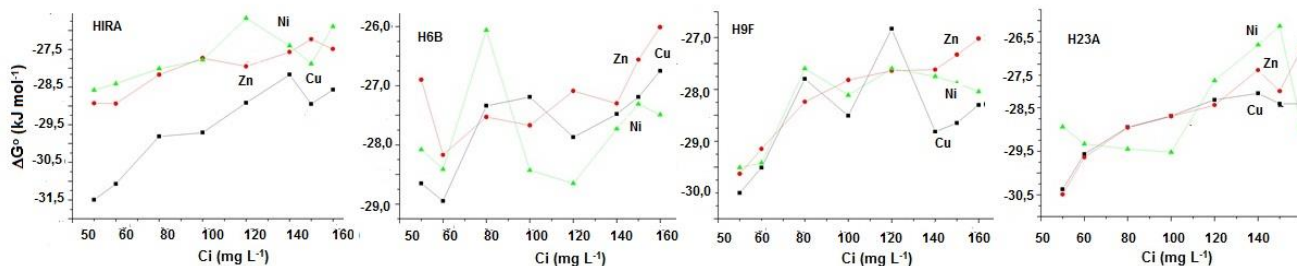


Figura 11. Distribuição da energia livre nos processos de Cu(II), Zn (II) e Ni (II) em sedimentos argilosos da Formação Solimões

As concentrações de  $K_2O$  em H9F, H23A e HIRA (2,27, 2,19 e 2,18, respectivamente),<sup>54</sup> indicam que o teor de ilita na amostra H9F é mais elevado do que os das outras amostras de sedimentos. Este mineral de argila tem grande afinidade por íons Cu (II),<sup>25-26</sup> que devem ser retidos na ilita, assim como na albita, por adsorção físico-química. O menor valor em módulo de energia livre, obtido para a amostra H9F, indica que as interações dos íons metálicos nesta amostra estão mais próximas dos processos caracterizados como físicos ( $\Delta G^0 < 20$ ) do que os das outras amostras.

#### 4. Conclusões

No estudo sobre a influência mineralógica na adsorção competitiva dos íons Cu (II), Zn (II) e Ni (II), em amostras de sedimentos argilosos da Formação Solimões, foram obtidas as seguintes conclusões:

Os sedimentos apresentam ilita, caulinita e quartzo, como minerais comuns em todas as amostras. Os outros minerais presentes são: a montmorillonita cálcica-magnésiana nas amostras HIRA, H9F e H23A; interstratificado mica-esmectita nas amostras H6B e H9F; gipso em HIRA e albita em H9F .

Os valores de pH de adsorção dos íons metálicos e os de  $q_{max}$  ( $mg\ g^{-1}$ ) decrescem na

ordem: pH em HIRA>H9F>H23A=H6B;  $q_{\max}$  do Cu (II) em H9F>H23A>HIRA>H6B); Zn (II) em H23A>HIRA>H9F>H6B); Ni (II) em H23A=HIRA> H6B> H9F

As eficiências dos processos de adsorção e das afinidades dos íons metálicos nos sedimentos, avaliadas a partir de  $q_{\max}$  e coeficientes de distribuição, seguem as ordens: Cu>Zn=Ni (H9F); Cu>Zn>Ni nas amostras HIRA e H23A; Cu>Ni>Zn (H6B).

A presença de albita e concentrações mais elevadas de illita na amostra H9F favoreceram maior adsorção físico-química de Cu(II) na amostra H9F.

Na avaliação das afinidades, em relação às constantes de hidrólise e raios iônicos dos íons metálicos, foi obtida a ordem Cu>Zn>Ni nas quatro amostras de sedimentos, que é a mesma verificada a partir de avaliação de KL, na amostra HIRA, e de Kd, nas amostras HIRA e H23A.

Os processos de adsorção dos íons metálicos nas amostras de sedimentos argilosos são físico-químicos, heterogêneos, favoráveis e espontâneos.

A aplicabilidade dos sedimentos da Formação Solimões na adsorção simultânea de metais de transição é oportuna e economicamente viável nos sistemas industriais de tratamentos de águas e remediação de solos, haja vista a ampla cobertura argilosa, representada por esses sedimentos, em vários municípios do Estado do Acre.

## Agradecimentos

Ao CNPq pelas bolsas de Mestrado e produtividade PQ, concedidas as autoras; Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa pelos seus imprescindíveis conhecimentos; ao Instituto Evandro Chagas por consentir a execução de análises químicas e ao geólogo Henrique Diniz Nascimento pelo apoio na seleção de amostras.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Kronberg, B. I.; Franco, J. R.; Benchimol, R. E.; Hasenberg, G.; Doherty, W.; Vandervoet, A. Geochemical variations in Solimões formation sediments (Acre basin, Western Amazonia). *Acta Amazonica* **1989**, *19*, 319.
- <sup>2</sup> Luz, T. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2008.
- <sup>3</sup> Coles, C. A.; Yong, R. N. Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd. *Applied Clay Science* **2002**, *22*, 39. [[CrossRef](#)]
- <sup>4</sup> Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management* **2008**, *87*, 46. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>5</sup> Heidmann I.; Christlleu, C.; Kretschmar, R. Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *282*, 270. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>6</sup> Van Ranst, E.; Shamshuddin, J.; Baert, G.; Dzwowa, P. K. Charge characteristics in relation to free iron and organic matter of soils from Bambouto Mountains, Western Cameroon. *European Journal of Soil Science* **1998**, *49*, 243. [[CrossRef](#)]
- <sup>7</sup> Kalbitz, K.; Solinger, S.; Park, J.H.; Michalzik, B.; Matzner, E. Controls on the Dynamics of Dissolved Organic Matter in Soils: A Review. *Soil Science* **2000**, *165*, 277. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> Guggenberger, G.; Kaiser, K. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma* **2003**, *113*, 293. [[CrossRef](#)]
- <sup>9</sup> Lackovic, K.; Wells, J. D.; Johnson, B. B.; Angove, M. J. Modeling the adsorption of Cd(II) onto kaolinite and Mulloorina illite in the presence of citric acid. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *22*, 39. [[CrossRef](#)]
- <sup>10</sup> Ikhsan, J.; Johnson, B. B.; Wells, J. D.; Angove, M. J. The effect of aspartic acid on the binding of transition metals to kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *273*, 6. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>11</sup> Yavuz, O.; Altunkaynak, Y.; Güzel, F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by

- kaolinite. *Water Research* **2003**, *37*, 948. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Jiang, M. Q.; Jin, X.Y.; Lu, X. Q.; Chen, Z. L. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* **2010**, *252*, 33. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Prashant, S.; Balwant, S.; Angove, M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *290*, 28. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>14</sup> Zhou, S.; Xue, A.; Zhao, Y.; Wang, Q.; Chen, Y.; Li, M.; Xing, W. Competitive adsorption of Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions on polyacrylamide/attapulgitite. *Desalination* **2011**, *270*, 269. [CrossRef]
- <sup>15</sup> US EPA. Understanding variation in partition coefficient, kd, values, EPA 402-R-99-004A-B, 1999.
- <sup>16</sup> Gomes, P. C.; Fontes, M. P. F.; Silva, A. G.; Mendonça, E. S.; Netto, A. R. Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils. *Soil Science Society of America Journal* **2001**, *65*, 1115. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Echeverría, J. C.; Morera, M. T.; Mazkiarán, C.; Garrido, J. J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution* **1998**, *101*, 275. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Ashworth, D. J.; Alloway, B. J. Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution* **2004**, *127*, 137. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Antoniadis, V.; Tsadilas, C. D. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems. *Applied Geochemistry* **2007**, *22*, 2375. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Fan, Q.; He, J.; Xue, H.; Lü, C.; Liang Y.; Sun, S.Y.; Shen, L. Competitive adsorption, release and speciation of heavy metals in the Yellow River sediments, China. *Environmental Geology* **2007**, *53*, 239. [CrossRef]
- <sup>21</sup> Saeedi, M.; Hosseinzadeh, M.; Rajabzadeh, M. Competitive heavy metals adsorption on natural bed sediments of Jajrood River, Iran. *Environmental Earth Sciences* **2011**, *62*, 519. [CrossRef]
- <sup>22</sup> Gier, S.; Johns W. D. Heavy metal-adsorption on micas and clay minerals studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Clay Sci. Applied Clay Science* **2000**, *16*, 289. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Antoniadis, V.; Tsadilas, C. D.; Ashworth, D. J. Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil. *Chemosphere* **2007**, *68*, 489. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>24</sup> Martins, M. M. M.; Costa, M. L. Nutrientes (K, P, Ca, Na, Mg e Fe) em sedimentos (solos aluviais) e cultivares (feijão e milho) de praias e barrancos de rios de água branca: a bacia do purus no estado do Acre, Brasil. *Química Nova* **2009**, *32*, 1411. [CrossRef]
- <sup>25</sup> Brown, G.; Brindley, G. W. *X ray diffraction procedures of clay mineral identification*; Brindley, G.W.; Brown, G., eds.; London, Mineralogical Society, 1980, cap. 5
- <sup>26</sup> Moore, D. M.; Reynolds, Jr. R. C.; *X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals*, University Press: Oxford: Oxford, 1989.
- <sup>27</sup> Soil survey staff, national soil survey laboratory. *Methods Manual: Soil Survey Investigations Report* version 4.0. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, US Govt print Office, DC, 2004. [Link]
- <sup>28</sup> EMBRAPA *Manual de métodos de análise de solo*, 2.ed., Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1997.
- <sup>29</sup> Mekar, T.; Uehara, G. Anion Adsorption in Ferruginous Tropical Soils. *Soil Science Society of America Journal* **1972**, *36*, 296. [CrossRef]
- <sup>30</sup> Sodré, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S. Utiliza o de modelos físico-químicos de adsor o no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova* **2001**, *24*, 324. [CrossRef]
- <sup>31</sup> Vaggetti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; Cunha, B. M.; Cardoso, N. F.; Brasil, J. L.; Dias, S. L. P. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *162*, 270. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>32</sup> Soares, M. R.; Alleoni, L. R. F.; Casagrande, J. C. Par metros termodin micos da rea o

de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. *Química Nova* **2005**, *28*, 1014. [CrossRef]

<sup>33</sup> Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40*, 1361. [CrossRef]

<sup>34</sup> Freundlich, H. M. F. Z. *Physico Chemical* **1906**, *57*, 380.

<sup>35</sup> Ho, Y. S.; Huang, C. T.; Huang, H. W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry* **2002**, *37*, 1421. [CrossRef]

<sup>36</sup> Singh, T. S.; Pant, K. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology* **2004**, *36*, 139. [CrossRef]

<sup>37</sup> Al-Harashsheh, M.; Shawabkeh, R.; Al-Harashsheh, A.; Tarawneh, K.; Batiha, M. M. Surface modification and characterization of Jordanian kaolinite: Application for lead removal from aqueous solutions. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 8098. [CrossRef]

<sup>38</sup> Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). *Applied Surface Science* **2005**, *30*, 199. [CrossRef]

<sup>39</sup> Sölenner, M.; Tunalı, S.; Özcan, A. S.; Özcan, A.; Gedikbey, T. Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. *Desalination* **2008**, *223*, 308. [CrossRef]

<sup>40</sup> Tomé Jr., J. B. *Manual para interpretação de análise de solo*. Agropecuária: Guaíba/RS, 1997.

<sup>41</sup> Rocha, L.; Carvalho, C. P.; Velho, L. *Em Motion Reconstruction using Moments Analysis*, Proceedings of SIBGRAPI / SIACG. IEEE Press, **2004**.

<sup>42</sup> Van Raij, B. *Avaliação da fertilidade do solo*. Instituto da Potassa & Fosfato. Piracicaba, 1981.

<sup>43</sup> Almeida, H.D. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2005.

<sup>44</sup> Naidu, R.; Bolan, N. S.; Kookana, R. S.; Tiller, K. G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science* **1994**, *45*, 419. [CrossRef]

<sup>45</sup> Garcia-Miragaya, J.; Page, A. L. Influence of Ionic Strength and Inorganic Complex Formation on the Sorption of Trace Amounts of Cd by Montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal* **1976**, *40*, 658. [CrossRef]

<sup>46</sup> Manning, B. A.; Goldberg, S. Adsorption and Stability of Arsenic(III) at the Clay Mineral-Water Interface. *Environmental Science & Technology* **1997**, *31*, 2005. [CrossRef]

<sup>47</sup> Schroth, B. K.; Sposito, G. Effect of Landfill Leachate Organic Acids on Trace Metal Adsorption by Kaolinite. *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, 1404. [CrossRef]

<sup>48</sup> Gilles, C.H.; Smith, D.; Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* **1974**, *47*, 755. [CrossRef]

<sup>49</sup> Dias N. M. P.; Alleoni L. R. F.; Casagrande J. C.; Camargo O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2001**, *5*, 229. [CrossRef]

<sup>50</sup> Fontes, M. P. F.; Gomes, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry* **2003**, *18*, 795. [CrossRef]

<sup>51</sup> Silveira, M. L. A.; Alleoni, L. R. F. Copper adsorption in tropical oxisols. *Brazilian Archives of Biology and Technology* **2003**, *46*, 529. [CrossRef]

<sup>52</sup> Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; *Química Inorgânica*, 3a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2003.

<sup>53</sup> Brown, T. L., LeMay Jr., H. E., Bursten, B. E., Burdge, J. R.; *Química A Ciência Central*. 9a. ed., Pearson Prentice Hall: São Paulo, 2007.

<sup>54</sup> Cardoso, V. M. M.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2011.