



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUACAO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ADSORÇÃO SIMULTÂNEA DE ÍONS NÍQUEL, ZINCO E COBRE EM
SEDIMENTOS ARGILOSOS DA FORMAÇÃO SOLIMÕES NO
ESTADO DO ACRE**

Dissertação apresentada por:

VIVIAN MARIANA MIRANDA CARDOSO

Orientador: Prof. Dr^a Vanda Porpino Lemos (UFPA)

**BELÉM
2011**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

C268a Cardoso, Vivian Mariana Miranda

Adsorção simultânea de íons níquel, zinco e cobre em sedimentos argilosos da Formação Solimões no estado do Acre / Vivian Mariana Miranda Cardoso; Orientador: Vanda Porpino Lemos - 2011.

xvii, 79 f.: il.

Dissertação (mestrado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2011.

1. Argila - Formação Solimões - Acre. 2. Metais de transição. 3. Adsorção simultânea. I. Lemos, Vanda Porpino, *orient.* II. Universidade Federal do Pará III. Título.

CDD 22º ed.: 666.42098112



**Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências**

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**ADSORÇÃO SIMULTÂNEA DE ÍONS NÍQUEL, ZINCO E COBRE
EM SEDIMENTOS ARGILOSOS DA FORMAÇÃO SOLIMÕES NO
ESTADO DO ACRE**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

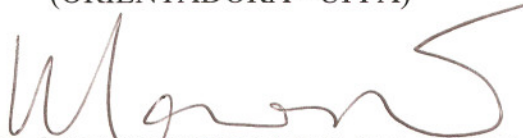
VIVIAN MARIANA MIRANDA CARDOSO

**Como requisito parcial à obtenção de Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de aprovação: 02 /09 /2011

Banca Examinadora:


Prof.ª VANDA PORPINO LEMOS
(ORIENTADORA - UFPA)


Prof. MARCONDES LIMA DA COSTA
(MEMBRO - UFPA)


Prof.ª SIBELE BERENICE CASTELÃ PERGHER
(MEMBRO - UFRGS)

*À **Deus** toda Honra e toda Glória.
Aos meus pais **José Augusto e Véra Lúcia**
Ao meu esposo **Márcio Silva**
Com todo Amor e Gratidão;*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Tudo o que aparece em nosso caminho faz parte do processo evolutivo de cada indivíduo, nada acontece por acaso. A vida não faz nada, sem nenhuma finalidade. Todos os fatos que ocorrem, a cada momento, independente da situação, são porque temos condições de aproveitar e amadurecer. Tudo tem sua hora certa.

E é com muita felicidade e a força daqueles que me acompanharam nessa jornada que dedico com carinho meus sinceros agradecimentos.

À Deus, que é o senhor que conforta, e que edifica minha vida, sendo o principal autor dessa vitória. Agradeço-Te, Senhor, porque sinto que estás presente em cada detalhe da minha vida. Obrigada por me tornar merecedora de tantas graças, tens me abençoado ricamente.

Obrigada, por ter colocado ao longo da minha caminhada pessoas maravilhosas que contribuíram imensamente para que esse dia chegasse, as quais eu jamais esquecerei.

Obrigada, pela imensa força que me deste para superar todos os obstáculos encontrados, pela vida, saúde, pela esperança que surge a cada manhã, enfim, por dar a certeza de que em Ti podemos encontrar a real felicidade.

Aos meus pais José Augusto Miranda Cardoso e Véra Lúcia Miranda Cardoso, por tudo que fizeram e continuam fazendo por mim, pelo imenso amor e carinho proporcionados em todos os momentos, pelo apoio, incentivo e esforço que sempre fizeram para que eu pudesse estudar, por terem me ensinado tantas coisas... Eu tenho a certeza que Deus não poderia ter me dado maior presente do que tê-los como meus pais. Amo Vocês!

Ao meu esposo Márcio Silva de Araújo por ter acreditado em meu potencial, pela sua colaboração, compreensão e por ser um verdadeiro amigo e companheiro em todos os momentos difíceis que passamos juntos no decorrer desta dissertação. Amo Você!

Aos meus familiares, muito obrigada por sempre me incentivarem a estudar em especial aos meus tios Antônio Miranda e Maria Léa Miranda, pelas sinceras palavras de força e confiança nas horas difíceis desta etapa da minha vida.

À minha orientadora Vanda Porpino Lemos, e ao professor Marcondes Lima da Costa, por terem aceitado, com carinho, me orientar desde a minha entrada na Geociência e no PPGG.

Agradeço, pela oportunidade única oferecida, por terem acreditado que eu seria capaz de realizar este trabalho ao longo desses anos, me orientando com extrema dedicação e competência. Tenho certeza de que aprendi muito com vocês. Agradeço, especialmente, porque a cada orientação e incentivo percebia a preocupação e o interesse com o meu

desenvolvimento profissional. Eu serei eternamente grata, foi um imenso prazer tê-los como orientadores.

À Universidade Federal do Pará e ao Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado;

Ao instituto Evandro Chagas pelas análises dos elementos por ICP-OES, em especial à diretora Dr.^a Elizabeth de Oliveira Santos, pelo carinho e amizade;

Aos professores; em especial ao prof. Rômulo Simões Angélica pelo ensinamento profissional e ao prof. Afonso Silva Mendes pelo ensinamento na disciplina estágio docente;

Aos professores componentes da banca de avaliação de mestrado;

As minhas amigas: Ana Áurea, Aliane, Cristiani, Glayce, Mônica, Tatiani pela sincera amizade e ajuda profissional e pessoal nas horas difíceis;

Aos colegas Bruninho, Simone, Henrique, Marta, Taynara, Valéria e aos técnicos que fizeram parte da realização deste trabalho;

Obrigada a todos vocês por participarem desta minha etapa, pois direta, ou indiretamente me fizeram crescer, tanto pessoalmente como profissionalmente.

MUITO OBRIGADA DE CORAÇÃO!!!!

“O ser humano vivência a si mesmo, seus pensamentos como algo separado do resto do universo - numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é uma espécie de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto por pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá alcançar completamente esse objetivo, mas lutar pela sua realização já por si só é parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior”

Albert Einstein

RESUMO

As chuvas torrenciais na região Amazônica propiciam grande lixiviação de micronutrientes, que pode ser controlada a partir de reações de adsorção em minerais de argila. Estudos sobre as propriedades geoquímicas de sedimentos argilosos nas reações de adsorção de micronutrientes é um tema de pesquisa de grande relevância haja vista ao uso comprovado de minerais de argila com amplo espectro de aplicação em vários processos comerciais e em processos de adsorção envolvendo a remediação de solos, purificação do ar e águas. Com intuito de dar contribuições sobre as propriedades físico-químicas e aplicabilidade dos sedimentos da Formação Solimões do Estado do Acre foi realizado um estudo visando simular processo de adsorção competitiva natural de micronutrientes cobre, zinco e níquel em diferentes sítios adsorventes presentes nestes sedimentos e avaliar a influência dos atributos mineralógicos, químicos e físico-químicos nestes processos. Dados preliminares sobre a mineralogia permitiram selecionar quatro amostras distribuídas entre 4 estações nomeadas como H1RA, H6B, H9F e H23A, localizadas ao longo das rodovias BR 364 e BR 317, assim como nos afloramentos às margens do rio Acre. Análises das amostras foram realizadas por DRX (método do pó no intervalo de $2\theta = 5-75^\circ$; análises da fração argila em lâminas orientadas secas ao ar, em atmosfera de etileno glicol e aquecidas a 550°C em ($2\theta = 3-35^\circ$); análise química total por ICP-OES; análises de elementos trocáveis a fim de determinar parâmetros de fertilidade. Nos experimentos de adsorção as concentrações de equilíbrio do cobre, níquel e zinco foram determinadas por AAS. Foram usados os modelos de isotermas de Langmuir, Sips, Toth, Redlich-Petersen e Temkin no ajuste dos dados experimentais de adsorção. Os resultados indicaram que as amostras apresentam como minerais principais o quartzo e minerais de argila dos grupos da esmectita, mica e caulinita e o mineral a $14\text{\AA}$ (H6B) preliminarmente apontado como interestratificado mica-clorita, esmectita-illita ou clorita-vermiculita. Os outros minerais identificados nas amostras foram o gipso em H1RA, microclinio em H6B e albita e microclinio em H9F. A composição química média é representada por 60,99 % de SiO_2 , 15,91% de Al_2O_3 , 5,84 % de Fe_2O_3 , 2,21 % de K_2O , 0,34 %, de Na_2O , 1,26 % de MgO , 0,86% de CaO e 0,86 % de TiO_2 . Os seguintes intervalos foram obtidos para os parâmetros de fertilidade: $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 5,24$ a $8,36$; $\text{pH}_{\text{KCl}} = 3,16$ a $7,02$; $\text{CTC}_{\text{efetiva}} = 3,37$ a $25,42$ $\text{Cmol}_\text{c}/\text{Kg}$; %V(saturação por bases)= 83,08 a 97,63; saturação %Ca= 4,28 a 69,21; saturação %Mg= 11,32 a 76,42; saturação %K= 2,32 a 17,32;. Nos experimentos de adsorção foram obtidos os seguintes intervalos para a quantidade de cada elemento adsorvido (q_e em mg/g) nas amostras de sedimento selecionadas: Cu) 91,30 a

147,46 em H1RA; 47,25 a 83,93 em H6B; 67,13 a 137,36 em H9F; 73,01 a 141,35 em H23A; Ni) 49,97 a 93,81 em H1RA; 42,51 a 113,44 em H6B; 62,52 a 134,86 em H9F; 54,13 a 172,58 em H23A; Zn) 50,11 a 104,50 em H1RA; 44,31 a 64,12 em H6B; 60,21 a 89,91 em H9F; 73,84 a 135,60 em H23A. Nestes experimentos foram obtidos os seguintes valores para o pH inicial das suspensões aquosas das amostras H1RA em $pH_{inicial} = 3,88$ a 5,38; H6B em $pH_{inicial} = 2,71$ a 3,27; H9F em $pH_{inicial} = 3,16$ a 4,24 e H23A em $pH_{inicial} = 2,61$ a 3,29. Os valores de pH de equilíbrio foram 4,38 a 5,2 na amostra H1RA, 2,71 a 3,16 na amostra H6B, 3,24 a 4,2 na amostra H9F e 2,51 a 3,14 na amostra H23A. Foi concluído que as amostras de sedimento analisadas apresentam propriedades adsorptivas adequadas na retenção simultânea de íons cobre, níquel e zinco em meio aquoso; Nas amostras em que o mineral esmectita (estação H23A) e o mineral a 14Å (H6B) são predominantes a adsorção de metais de transição se dá em valores de pH entre 2,5 a 3,1. Nas amostras H1RA e H9F com diferentes grupos de minerais de argila (esmectita, mica e caulinita) a adsorção de metais de transição se dá em valores de pH entre 3,2 – 5,5. A força iônica aumenta com o decréscimo do pH final. Os melhores modelos para descrever os processos de adsorção do cobre, níquel e zinco nos sedimentos estudados foram os de Langmuir e Sips. Os valores de n_s de Sips indicaram que a maior parte dos sistemas de adsorção enquadram-se entre sistemas homogêneos a heterogêneos. Os dados de equilíbrio e termodinâmico dos processos de interação simultânea entre estes íons e os minerais adsorventes indicaram que os processos são favoráveis, espontâneos e o tipo de adsorção é específica (adsorção química) com formação de complexos de esfera interna.

Palavras-chave: Argila - Formação Solimões - Acre. Metais de transição. Adsorção Simultânea.

ABSTRACT

Torrential rains in the Amazon region provide large leaching of micronutrients, which can be controlled from the adsorption reactions of micronutrients in clay minerals. Studies on the geochemical properties of sediment containing high concentrations of clay minerals in the adsorption reactions of micronutrients is a research topic of great importance considering the proven use of clay minerals with a wide range of applications in various processes and procedures adsorption, involving the remediation of sediment, purification of air and water. In order to make contributions on the physical and chemical properties of soils and applicability of the Solimões Formation from Acre State was carried out a study to simulate natural competitive adsorption of micronutrients cobre, níquel e zinco in different adsorbents sites present in these sediment and to evaluate the influence of the attributes mineralogical, chemical and physico-chemical from these adsorption processes. Preliminary data on the mineralogy of soil samples allowed to select four stations distributed among four named as H1RA, H6B, H23A H9F and located along the BR 364 and BR 317, as well as outcrops in the river Acre. Analyses of samples were performed by XRD (using the powder in the range $2\theta = 5-75^\circ$; analysis of clay fraction in sheets oriented air-dried in an atmosphere of ethylene glycol and heated at 550°C ($2\theta = 3-35^\circ$) analysis total chemical by ICP-OES; element analysis exchangeable and available to determine parameters of soil fertility. In adsorption experiments the equilibrium concentrations of cobre, níquel and zinco were determined by AAS. We used the models of Langmuir isotherm, Sips, Toth, Temkin Rendlich-Petersen and the fit of the experimental data of adsorption. The results indicated that the samples present as major minerals quartz and clay minerals of the smectite group, mica and kaolinite mineral and the 14th (H6B) preliminarily identified as interstratified mica-chlorite smectite-mica or chlorite-vermiculite. The other minerals identified in the samples were gypsum (H1RA), microcline (H6B and H9F) and albite (H9F). The average chemical composition is represented by 60.99% SiO_2 , 15.91% Al_2O_3 , 5.84% of Fe_2O_3 , 2.21% K_2O , 0.34% of Na_2O , 1.26% MgO , 0.86% CaO and 0.86% TiO_2 . The following ranges were obtained for the parameters of fertility: $\text{pHH}_2\text{O} = 5.24$ to 8.36 ; $\text{pHKCl} = 3.16$ to 7.02 ; CTCefetiva = 3.37 to 25.42 cmol c / kg ; % V (base saturation) = 83.08 to 97.63 ; saturation% Ca = 4.28 to 69.21 ; saturation% = 11.32 to 76.42 Mg, K saturation% = 2.32 to 17.32 ;. In the adsorption experiments were obtained the following ranges for the amount of each element adsorbed (mg / g) in soil samples selected: Cu) from 91.30 to 147.46 in H1RA, 47.25 to 83.93 in H6B , 67.13 to 137.36 in H9F; 73.01 to 141.35 in H23A, Ni) from 49.97 to 93.81 in H1RA; 42.51 to

113.44 in H6B; 62.52 to 134.86 in H9F; 54.13 to 172.58 in H23A, Zn) from 50.11 to 104.50 in H1RA, 44.31 to 64.12 in H6B; 60.21 to 89.91 in H9F; 73.84-135 , 60 in H23A. In these experiments was obtained the following values for the initial pH of the aqueous suspensions of samples in H1RA $pH_{inicial}=3.88$ to 5.38; in $pH_{inicial}$ H6B = 2.71 to 3.27; H9F in $pH_{inicial}$ = 3.16 to 4, 24 and in $pH_{inicial}$ H23A = 2.61 to 3.29. The values of pH equilibrium were 4.38 to 5.2 in the H1RA sample, 2.71 to 3.16 in H6B; 3.24 to 4.2 in H9F; 2.51 to 3.14.in H23A. It was concluded that the sediment samples analyzed have suitable properties adsorptive for simultaneous retention of Cobre, níquel and zinco in water; the samples with montmorillonite (station H23A) and mineral 14A (H6B) present adsorption of metals transition at pH values between 2.5 and 3.1. The samples H1RA H9F with different groups of clay minerals (smectite, kaolinite and mica) the adsorption of transition metals occurs at pH values between 3.2 to 5.5. The ionic strength increases with decreasing pH . The best isotherm models to describe adsorption processes of Cobre, níquel and zinco in sediment samples were the Langmuir and Sips models. The values of ns Sips indicated that the majority of adsorption systems fall between the homogeneous heterogeneous systems. The equilibrium data and thermodynamic processes of simultaneous interaction between these ions and mineral adsorbents indicated that the processes are favorable, spontaneous and the type of adsorption is specific (chemical adsorption) with the formation of inner sphere complexes.

Key words: Clay Solimões Formation - Acre. Transition metals. Simultaneous adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Localização do estado do Acre, suas principais cidades, e sítios de coleta das amostras.....	5
Figura 2 - Classes de isotermas de adsorção	9
Figura 3 - Isotermas de adsorção.....	10
Figura 4 - Variações dos valores d (Å), indicados nas linhas horizontais para grupos de minerais de argilas e vários interestratificados.....	17
Figura 5 - Minerais identificados por DRX em sedimentos da Formação Solimões.....	29
Figura 6 - Minerais identificados por DRX em lâminas: AD (secas ao ar), GL (Glicoladas), AQ (Aquecidas) em sedimentos da Formação Solimões.....	32
Figura 7 - Minerais identificados por DRX em lâminas: AD (secas ao ar), GL (Glicoladas), AQ (Aquecidas) em sedimentos da Formação Solimões.....	33
Figura 8 - Minerais identificados por DRX em lâminas: AD (secas ao ar), GL (Glicoladas), AQ (Aquecidas) em sedimentos da Formação Solimões.....	34
Figura 9 - Minerais identificados por DRX em lâminas: AD (secas ao ar), GL (Glicoladas), AQ (Aquecidas) em sedimentos da Formação Solimões.....	35
Figura 10 - Difrátograma de raios-x da estação H23A- Amostra total e amostra de argila- Determinação do parâmetro b (di ou tri octaédricas).....	37
Figura 11 - Relação entre quantidades adsorvidas em concentrações de equilíbrio dos íons Cu, Zn e Ni na amostra H1RA.....	46
Figura 12 - Relação entre quantidades adsorvidas em concentrações de equilíbrio dos íons Cu, Zn e Ni na amostra H6B.....	46
Figura 13 - Relação entre quantidades adsorvidas em concentrações de equilíbrio dos íons Cu, Zn e Ni na amostra H9F.....	47
Figura 14 - Relação entre quantidades adsorvidas em concentrações de equilíbrio dos íons Cu, Zn e Ni na amostra H23A.....	47
Figura 15 - Relação entre $pH_{inicial}$ e $pH_{Equilíbrio}$ nos processos de adsorção de íons Cu, Zn e Ni nas amostras H1RA, H6B, H9F e H23A.....	48
Figura 16 - pH_{final} versus quantidade adsorvida de íons Cu nas amostras de solos da Formação Solimões.....	49

Figura 17 - pH_{final} versus quantidade adsorvida de íons Ni nas amostras de solos da Formação Solimões.....	50
Figura 18 - pH_{final} versus quantidade adsorvida de íons Zn nas amostras de solos da Formação Solimões.....	50
Figura 19 - pH_{final} versus força iônica (μ) das suspensões aquosas envolvidas nos processos de adsorção dos íons Cu, Zn e Ni nas amostras de solos da Formação Solimões.....	51
Figura 20 - Isoterma de adsorção do Cu para a amostra H1RA.....	60
Figura 21 - Isoterma de adsorção do Zn para a amostra H1RA.....	60
Figura 22 - Isoterma de adsorção do Ni para a amostra H1RA.....	61
Figura 23 - Isoterma de adsorção do Cu para a amostra H6B.....	61
Figura 24 - Isoterma de adsorção do Zn para a amostra H6B.....	62
Figura 25 - Isoterma de adsorção do Ni para a amostra H6B.....	62
Figura 26 - Isoterma de adsorção do Cu para a amostra H9F.....	63
Figura 27 - Isoterma de adsorção do Zn para a amostra H9F.....	63
Figura 28 - Isoterma de adsorção do Ni para a amostra H9F.....	64
Figura 29 - Isoterma de adsorção do Cu para a amostra H23A.....	64
Figura 30 - Isoterma de adsorção do Zn para a amostra H23A.....	65
Figura 31 - Isoterma de adsorção do Ni para a amostra H23A.....	65
Figura 32 - Avaliação da quantidade máxima de Cu adsorvida em relação à capacidade de troca iônica efetiva ($\text{CTC}_{\text{EFETIVA}}$), ao $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e às concentrações de Al_2O_3	67
Figura 33 - Avaliação da quantidade máxima de Zn adsorvida em relação à capacidade de troca iônica efetiva ($\text{CTC}_{\text{EFETIVA}}$), ao $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e às concentrações de Al_2O_3	67
Figura 34 - Avaliação da quantidade máxima de Ni adsorvida em relação à capacidade de troca iônica efetiva ($\text{CTC}_{\text{EFETIVA}}$), ao $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e às concentrações de Al_2O_3	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Levantamento do número de patentes e de trabalhos envolvendo o uso de argilas nas bases de dados indicadas.....	7
Tabela 2 - Efeitos produzidos sobre os espaçamentos basais de minerais de argila após tratamento com Etileno-Glicol e aquecimentos em temperaturas compreendidas no intervalo de 300°C e 700°C.....	18
Tabela 3 - Métodos usados na determinação de C_{Total} e $C_{\text{Cátion trocáveis}}$ dos elementos químicos nas amostras de sedimento analisadas.....	20
Tabela 4 - Minerais identificados em amostras de sedimentos.....	30
Tabela 5 - Valores de d(060) e b para algumas espécies de esmectitas dioctaédricas e trioctaédricas.....	36
Tabela 6 - Concentrações dos elementos maiores e menores (% em peso).....	39
Tabela 7 - Composição química média dos elementos maiores dos sedimentos da Formação Solimões, no Estado do Acre e dos materiais de referência.....	40
Tabela 8 - Análises Químicas e Físico-Químicas das amostras estudadas.....	42
Tabela 9 - Concentrações dos elementos trocáveis em C_{mol}/Kg , $CTC_{efetiva}$, e índice de saturação das bases.....	42
Tabela 10 - Índice de saturação dos cátions dos sedimentos da Formação Solimões.....	43
Tabela 11 - Concentrações de equilíbrio e quantidades adsorvidas para o cobre em cada estação.....	44
Tabela 12 - Concentrações de equilíbrio e quantidades adsorvidas para o zinco em cada estação.....	45
Tabela 13 - Concentrações de equilíbrio e quantidades adsorvidas para o níquel em cada estação.....	45
Tabela 14 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir.....	55
Tabela 15 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de Toth.....	56
Tabela 16 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de Sips.....	57
Tabela 17 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de Redlich-Peterson.....	58

Tabela18 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de Temkin.....	59
Tabela 19 - Valores dos coeficientes de separação (K_R) a energia livre de Gibbs (ΔG) e os tipos de adsorção.....	70

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
EPIGRAFE.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 APRESENTAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.3 JUSTIFICATIVAS.....	4
1.4 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA.....	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 ARGILAS E SUAS APLICAÇÕES.....	6
2.2 CAPACIDADE ADSORTIVA CATIONICA.....	7
2.2.1 Modelos de isotermas de adsorção.....	8
2.3 COBRE, ZINCO E NÍQUEL NO MEIO AMBIENTE.....	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1 ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	16
3.1.1 Determinação do parâmetro b.....	19
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS.....	19
3.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SEDIMENTOS.....	19
3.3.1 Extração dos cátions trocáveis.....	19
3.3.2 Determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) efetiva.....	20
3.3.3 Determinação da carga superficial dos sedimentos.....	21
3.3.4 Determinação da matéria orgânica nos sedimentos.....	21
3.4 ADSORÇÃO DE MICRONUTRIENTES EM SEDIMENTOS.....	21
3.4.1 Preparação das soluções aquosas de Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}.....	22
3.4.2 Preparação das suspensões aquosas contendo os cátions na faixa de C=50 ppm a 160 ppm em volume final de 30 mL.....	22

3.4.3	Agitação e filtração das suspensões.....	23
3.4.4	Medidas das concentrações de equilíbrio.....	23
3.4.5	Cálculo da quantidade adsorvida de cada cátion.....	23
3.4.6	Construção das isotermas de adsorção.....	24
3.4.7	Erro de adsorção.....	26
3.4.8	Coeficiente de separação.....	27
3.4.9	Energia livre de Gibbs.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	MINERAIS IDENTIFICADOS POR DRX (MÉTODO DO PÓ).....	28
4.2	MINERAIS DE ARGILA.....	30
4.3	PARÂMETRO b DA ESMECTITA.....	36
4.4	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS.....	37
4.4.1	Elementos maiores.....	37
4.5	OS SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO SOLIMÕES E SUA FERTILIDADE.....	40
5	PROPRIEDADES ADSORTIVAS DOS SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO SOLIMÕES.....	43
5.1	DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO.....	43
5.1.1	Experimento de adsorção de íons cobre, zinco e níquel em minerais de argila.....	43
5.2	AVALIAÇÃO DOS DADOS DE ADSORÇÃO.....	44
5.2.1	Concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida.....	44
5.2.2	Efeitos do pH.....	48
5.2.2.1	pH da solução antes e após a adsorção.....	48
5.2.2.2	Relação entre pH de equilíbrio e quantidade adsorvida de íons.....	49
5.2.3	Efeitos da força iônica na adsorção de para cobre, zinco e níquel nas amostras de sedimentos.....	51
5.2.4	Isotermas de adsorção.....	52
5.2.4.1	Avaliações com base nos valores do fator erro de adsorção.....	53
5.2.4.2	Avaliações sobre as quantidades máximas adsorvidas ($Q_{\max}$) dos íons Cu, Ni e Zn nos sedimentos da Formação Solimões.....	66
6	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	69
7	CONCLUSÕES.....	71
	REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

As chuvas torrenciais na região Amazônica propiciam grande lixiviação de micronutrientes, como o ferro, níquel, cobalto, manganês, zinco etc. Há evidências que a lixiviação pode ser controlada a partir de reações de adsorção dos micronutrientes em minerais de argila, como a caulinita (Schroth & Sposito, 1998; Coles & Yong, 2002; Gupta & Bhattacharyya, 2005; Heidmann et al. 2005; Ikhsan et al. 1999;) e esmectita (Wu et al. 2003; Le Tertre et al. 2006; Gupta & Bhattacharyya, 2008) ou reações de complexação com substâncias húmicas comuns em solos e/ou sedimentos (Westman & Laiho, 2003; Van Ranst et al., 1998) ou com os componentes da matéria orgânica dissolvida que é uma mistura de compostos poliaromáticos (Kalbitz et al., 2000; Guggenberger & Kaiser, 2003). A eficiência dos minerais de argila como adsorventes de espécies químicas depende da seletividade ou adsorção preferencial de uma espécie química sobre outra, que por sua vez depende da energia de adsorção de diferentes adsorbatos sobre certos adsorventes (Dias et al., 2001, Lackovic et al., 2002).

As evidências citadas acima podem ser confirmadas a partir de um estudo sobre adsorção de micronutrientes em sedimentos constituídos por diferentes minerais de argilas e considerados altamente férteis, como os da Formação Solimões do Estado do Acre (Almeida, 2005). Estes sedimentos, são em geral constituídos por argilominerais, siltitos e arenitos finos com estratificação cruzada, com concreções carbonáticas e gipsíferas nas partes argilosas (Brasil, 1976). Os sedimentos pelíticos e psamíticos se estendem além das fronteiras do Acre, tendo sido depositados sobre sedimentos miocênicos e pré-miocênicos da bacia do Acre (Costa et al. 1989). A Formação Solimões já recebeu diferentes denominações no Brasil e no Peru. No Brasil, Rego (1930) descreveu a Série Solimões, constituída basicamente por argilas e areias pardas, castanhas e azuladas ao longo dos rios Javari, Solimões, Acre e Purus.

Estudos geoquímicos realizados pelos integrantes do projeto AGEOPAM - afinidades geoquímicas entre terra firme, planície de inundação holocênica e atual na Amazônia em amostras de sedimentos da Formação Solimões nos municípios Assis Brasil, Feijó, Tarauacá, e Brasiléia no Estado do Acre, indicaram a presença dos minerais de argila pertencentes ao grupo da esmectita, mica, caulinita, além de possíveis interestratificados (AGEOPAM, 2006). A ocorrência do grupo da esmectita é comum nas coberturas argilosas observadas em alguns municípios deste estado, como em Sena Madureira que em determinados locais apresenta

material argiloso superficial constituído predominantemente por esmectita com propriedades estruturais típicas de montmorilonita (Farias, 2005) e com capacidade de adsorção expressiva para o Ni^{2+} (Silva, 2008). Estes sedimentos argilosos altamente férteis foram utilizados como materiais de partida no presente estudo que teve como principal objetivo a aplicabilidade de amostras selecionadas na adsorção simultânea dos íons cobre, zinco e níquel em meio aquoso.

1.2 OBJETIVOS

Objetivo geral

Simular adsorção competitiva natural de micronutrientes cobre, zinco e níquel em diferentes sítios adsorventes, utilizando-se como material de partida os sedimentos da Formação Solimões do Estado do Acre, e avaliar a influência dos atributos mineralógicos, químicos e físico-químicos nos processos de competição simultânea dos micronutrientes pelos sítios de adsorção.

Objetivos específicos

1. Determinar as principais diferenças químicas e mineralógicas nas argilas da Formação Solimões do Estado do Acre;
2. Avaliar os parâmetros de fertilidade dos sedimentos argilosos da Formação Solimões do Estado do Acre em relação aos de solos areno-argilosos da região;
3. Avaliar a influência das propriedades físico-químicas dos sedimentos, tais como, concentrações de alumínio, matéria orgânica, $CTC_{efetiva}$, carga superficial, força iônica e pH de equilíbrio em relação à quantidade adsorvida dos micronutrientes cobre, níquel e zinco;
4. Aplicar modelos de isotermas de adsorção adequados na descrição do equilíbrio de sistemas experimentais homogêneo (modelo de Langmuir), heterogêneo (modelo de Redlich-Peterson) e sistemas homogêneos-heterogêneos (modelos de Toth, Sips e Temkin) a fim de avaliar a homogeneidade e/ou heterogeneidade dos sistemas de adsorção investigados;
5. Verificar o modelo de isoterma mais adequado na descrição do equilíbrio de sistemas experimentais contendo diferentes adsorbatos (cobre, níquel e zinco) e adsorventes (minerais de argila e matéria orgânica).

1.3 JUSTIFICATIVAS

A adsorção competitiva de metais de transição em sedimentos, como os da Formação Solimões tem sido avaliada, envolvendo experimentos sob diferentes condições de adsorção (Ecleverra et al. 1998; Fontes et al., 2000). Este estudo é justificado pelos seguintes aspectos: por contribuir com informações nos estudos envolvendo correções das concentrações de micronutrientes em sedimentos; por ser economicamente viável, haja vista a oportunidade oferecida na utilização de amostras já coletadas em trabalhos anteriores (Almeida, 2005); versatilidade de minerais de argila presentes nesses sedimentos, permitindo avaliar a adsorção simultânea de micronutrientes e verificar a assembléia mineral mais adequada no processo de adsorção.

1.4 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

A área de estudo está localizada no Estado do Acre no extremo sudoeste da Amazônia brasileira (Figura 1), mais precisamente entre as coordenadas 07° 07' S e 11°08' S para latitude e 66°30'W e 74°W para longitude. O acesso a partir de Belém pode ser feito por via aérea, com escala em Manaus-AM ou Brasília, até Rio Branco, e no interior da área pode-se utilizar carro ao longo da rodovia BR-364.

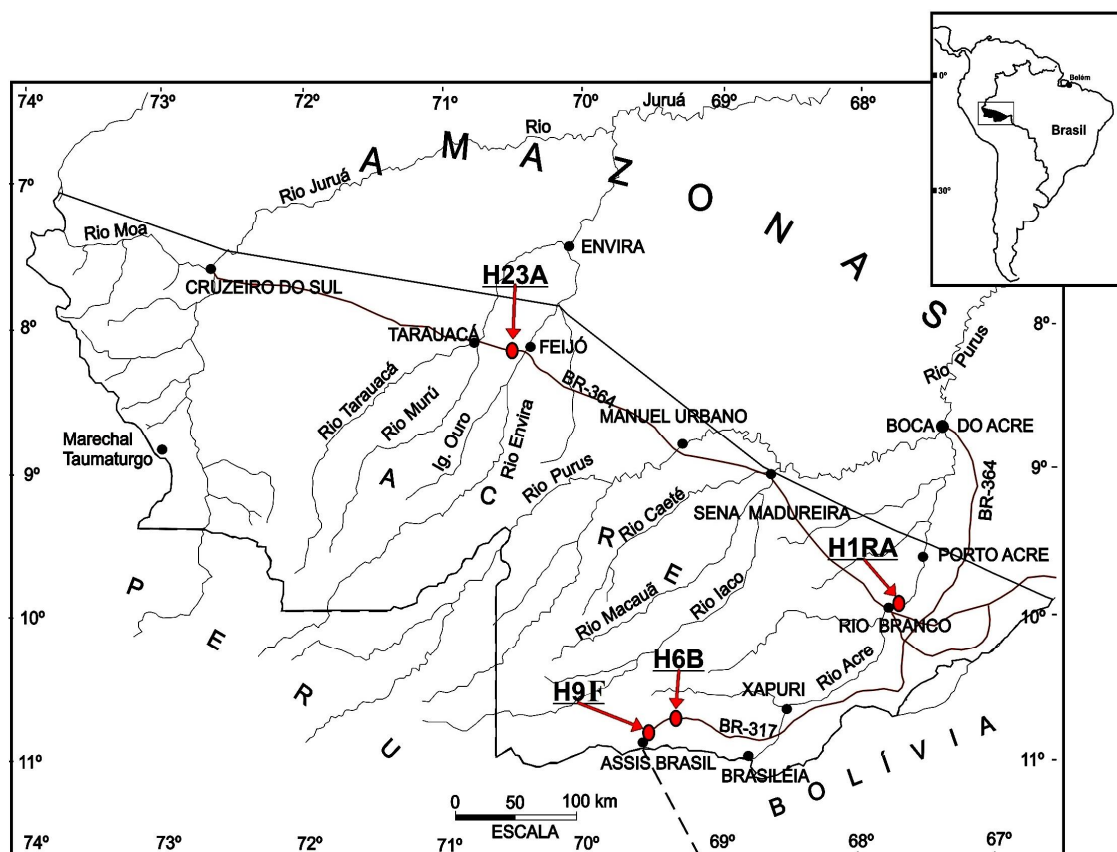


Figura 1 - Localização do estado do Acre, suas principais cidades, e sítios de coleta das amostras.

Fonte de imagens: <http://splink.cria.org.br/conversor>

* Coordenada Geográfica em UTM: H1RA (0627381/ 8893543), H6B (0444354/ 8796262), H9F (043709/ 8792105), H23A (0355109/ 9095395).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ARGILAS E SUAS APLICAÇÕES

As argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas. As argilas naturais ou sob modificações químicas e físicas são utilizadas como adsorventes (Rossetto et al. 2009), na purificação de biodiesel (Almeida de Paula et al., 2011), no descoloramento de óleo de soja (Morales et al., 2009), como material precursor na síntese de novos materiais, como zeólitas (Mignoni et al., 2007), argilas pilarizadas (Hanna, 2006), organo-argilas (Silva, 2008); com aplicabilidade na degradação de benzeno, tolueno, fenóis e outros poluentes orgânicos. (Mello, 2007) em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. São usadas para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores.

O interesse em seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agredem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço. (Bergaya et. al, 2006). A possibilidade de modificação química das argilas permite o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural. Um levantamento recente do número de patentes e de trabalhos acadêmicos contendo as palavras *argila* e *argilas* ou *clay* e *clays*, realizado nas bases de dados *Web of Science*®, *Espacenet* e INPI pode ser visto na Tabela 1. A análise dos resultados mostra que os pesquisadores acadêmicos brasileiros contribuem com fração relevante (3,6%) dos trabalhos publicados internacionalmente sobre argilas. Essa fração é maior do que a fração total de trabalhos acadêmicos brasileiros frente à produção mundial, que segundo a CAPES foi de 2,0% em 2007. Entretanto, a fração brasileira de registros de patentes protegendo a fabricação de produtos que usam argilas é de apenas 0,4%. Considerando que a maior parte desses registros foi feito por indústrias estrangeiras e que o Brasil é responsável por 2,0% da produção mundial de argilas, a participação das indústrias e universidades nacionais na proteção de tecnologias para aplicação de argilas em produtos é muito baixa.

Tabela 1 - Levantamento do número de patentes e de trabalhos envolvendo o uso de argilas nas bases de dados indicadas.

Base de Dados	Palavras-chaves	Patentes	
<i>Espacenet</i>	<i>clay</i> ou <i>clays</i>	50.997	
INPI*	argila ou argilas	222 (0,4%)	
Base de Dados	Palavras-chaves	Artigos	Revisões
<i>Web of Science</i>	<i>clay</i> ou <i>clays</i> ,	50.171	2.401
	<i>Brazil</i>	1.808 (3,6%)	15 (0,6%)

* Instituto Nacional da Propriedade Industrial

Fonte: CAPES, 2009

2.2 CAPACIDADE ADSORTIVA CATIONICA

A adsorção pode ser representada quantitativamente por meio de isothermas. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase líquida e a quantidade adsorvida na fase sólida do adsorvente, em uma determinada temperatura. Há dois tipos principais de adsorção em sólidos: a adsorção física e a adsorção química (Atkins, 2004). Na adsorção química, o composto adsorvido reage com a superfície do adsorvente por meio das valências livres do composto havendo a formação de ligações químicas. Por sua vez, na adsorção física não há a formação de ligações químicas. A adsorção se dá por forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos).

A aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais de transição vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais. Na literatura encontram-se diversos tipos de estudos com aluminossilicatos usados como adsorventes de metais de transição. Zeólitas naturais, como a clinoptilolita, utilizada para a retirada de chumbo, cádmio e cromo (Mier, 2001); terra diatomácea utilizada como adsorvente de íons chumbo (Al-Degs et al., 2001; bentonita que age como adsorvente também de íons chumbo (Naseem, 2001), kianita (Al_2SiO_3) usada para adsorver metais de transição de corpos d'água (Ajmal et al., 2001), argila natural estratificada (mistura de diversos argilominerais) empregada para retirar íons de cobre, zinco e níquel de esgoto, (Vengris, 2001), esmectitas naturais usadas como adsorventes de zinco e chumbo, (Brigatt, 1996); montmorilonitas adsorvendo íons cobre (Hyun, 2000) e íons cromo (Rodrigues, 2001), são alguns dos diversos exemplos do emprego destes materiais como adsorventes de metais de transição.

Dentre os filossilicatos, as esmectitas são de especial interesse, pois possuem estruturas lamelares nas quais as camadas constituídas de oxiânions são separadas por camadas de cátions hidratados; esses cátions compensam as cargas elétricas da estrutura, e podem ser facilmente trocados, o que confere às esmectitas um elevado poder de troca catiônica. (Aguiar et al., 2002).

Para a otimização do processo de adsorção de metais de transição, é necessário determinar as condições limites do sistema. Os parâmetros mais importantes e que serão discutidos a seguir são: natureza e características do aluminossilicato; concentração e natureza do metal; presença ou não de aditivos, como eletrólitos e ligantes; pH e processo extrativo.

2.2.1 Modelos de isotermas de adsorção

Para que seja possível a determinação dos parâmetros que englobam a adsorção de um determinado composto, é necessário que primeiramente sejam descritos os dados de equilíbrio do sistema por meio de modelos matemáticos, os quais, geralmente, são apresentados na forma de isotermas de adsorção, cujas informações contidas nestas são a capacidade de sorção em função da concentração do adsorbato, ambas no equilíbrio. Após decorrido um determinado tempo em que o adsorvente e o adsorbato estão em contato, acontece a estabilização entre as taxas de adsorção e a dessorção, significando que foi atingido o equilíbrio de sorção. Assim, utilizando-se de vários pontos (dados) experimentais que permaneceram em contato pelo tempo de equilíbrio de sorção, consegue-se traçar uma isoterma de adsorção, que é construída, utilizando no eixo das ordenadas (y), a quantidade adsorvida de íons metálicos por massa de adsorvente utilizado no equilíbrio (q_{eq}) e no eixo das abscissas (x), a concentração da fase fluida (C_{eq}) quando em equilíbrio, em uma temperatura constante ao longo dos experimentos (Crispim, 2009).

Com as isotermas de adsorção é possível determinar a capacidade de adsorção de um determinado adsorbato por um adsorvente específico. (Faust & Aly, 1987).

De acordo com Giles (1974) isotermas de adsorção podem se apresentar em quatro principais classes: (S) “Spherical” – apresenta características côncavas, seguidas freqüentemente por um ponto de inflexão, com forma aparente da letra S; (L) “Langmuir” – apresenta concavidade para baixo é considerada como a mais comum entre as classes com adsorção em monocamadas; (H) “High affinity” – essa classe representa adsorções extremamente fortes em região de baixa concentração; (C) “Constant partition” – é a classe comum em adsorvente microporoso, possuindo inicialmente uma porção linear e com

indicação de participação constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente (Figura 2).

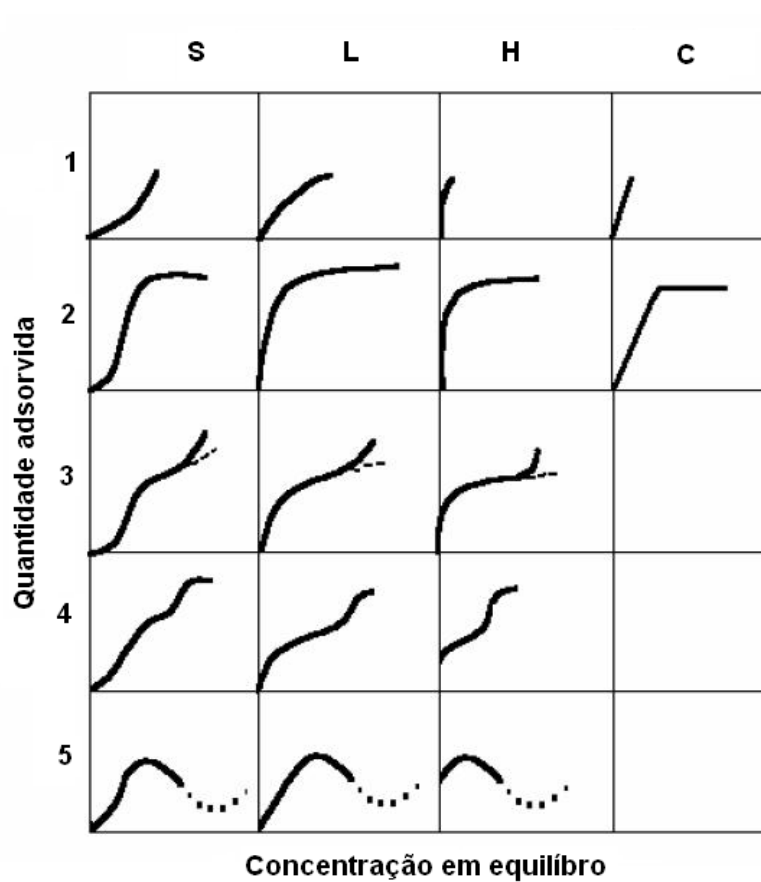


Figura 2 - Classes de isotermas de adsorção segundo Giles (1974).

Os principais padrões ou tipos de isotermas de adsorção de Giles e as suas respectivas representatividades encontra-se ilustrado na Figura 3.

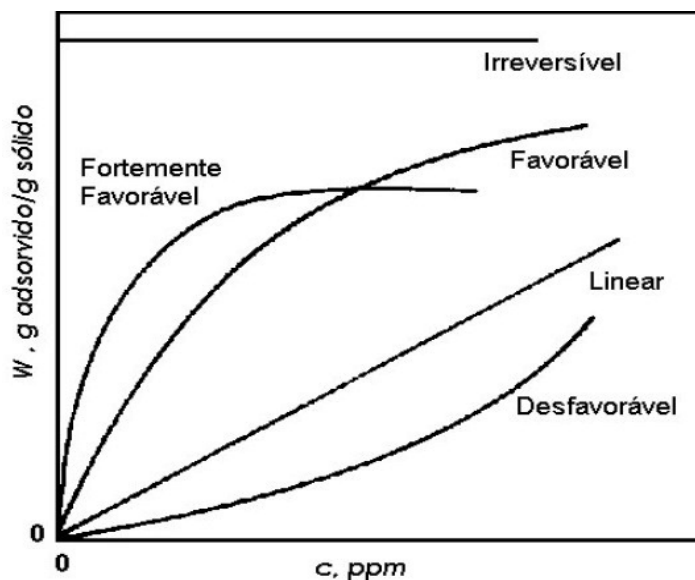


Figura 3 - Isotermas de adsorção (McCabe *et al.*, 2001).

Os seguintes tipos de isotermas são observados na Figura 3:

- a) Irreversível: Representa uma elevadíssima afinidade do adsorbato com o adsorvente e por isso possui um aumento inicial rápido.
- b) Linear: É característica em adsorventes com a superfície bastante homogênea e, geralmente, ocorre em soluções com baixas concentrações de adsorbato.
- c) Favórável: Ocorre quando o adsorvente possui características adequadas para a adsorção. É o tipo mais freqüentemente encontrado.
- d) Desfavórável: Ocorre geralmente quando a superfície do adsorvente é heterogênea, reduzindo assim a capacidade de remoção.

Os modelos de adsorção mais estudados são Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir é representado pela equação 1 linearizada (Sposito, 1989):

$$C_{eq} / Q_{eq} = C_{eq} / Q + 1/Q K_L$$

Equação 1

Sendo:

Q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente ($mg.g^{-1}$), em equilíbrio

C_{eq} = concentração de adsorbato ($mg.L^{-1}$) na solução, em equilíbrio

Q = capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$)

K_L = constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$) relacionada à energia de adsorção (ΔG_{ads})

O modelo de Langmuir foi proposto por Langmuir em 1918 e foi à primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. As principais hipóteses deste modelo são:

1. Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
2. Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
3. A energia de adsorção de cada sítio é igual;
4. Quando moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

Este modelo assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea, e assume que um número limitado de sítios do adsorvente são ocupados pelo soluto (Cussler, 1997).

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que pode descrever resultados experimentais de adsorção sem uma sólida base teórica (Bohn et al., 1979). A forma não linear da equação 2 é:

$$S = K_f C^n \quad \text{Equação 2}$$

Onde, S é a quantidade de soluto retido pelo solo, C é a concentração do soluto na solução, K_f é o coeficiente de Freundlich, intercepto que indica a capacidade do solo em reter um soluto, e n (inclinação da reta que indica a afinidade do solo pelo soluto) é um parâmetro adimensional.

A isoterma de Freundlich pode ser linearizada pela aplicação de logaritmos em ambos os lados da equação 2:

$$\log S = \log K_f + n \log C_e \quad \text{Equação 3}$$

Quando $\log S$ é plotado no eixo y contra $\log C_e$ no eixo x, a linha reta de ajuste possui uma inclinação n , cujo o intercepto é K_f , no entanto, a forma linearizada da equação

Freundlich pode produzir parâmetros n e K_f de diferentes daqueles gerados quando regressões não lineares são aplicadas as isothermas exponenciais (Buchter et al., 1989).

A isoterma de Freundlich admite que: A superfície de adsorção é heterogênea; a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorbato.

Inúmeras são as referências que podem ser citadas como exemplos de ajustes bem sucedidos de dados experimentais de adsorção de cátions metálicos em solos aos modelos de isothermas de Langmuir e de Freundlich, destacando-se os estudos de Jordão, et al. (2000), Sodré et al., (2001), Silveira & Alleoni (2003) para adsorção do cobre; Cunha, et al. (1994) para o zinco; Camargo, et al., (1986) para o níquel.

2.3 COBRE, ZINCO E NÍQUEL NO MEIO AMBIENTE

O cobre é um micronutriente indispensável para o desenvolvimento dos vegetais superiores, atuando em praticamente todas as suas vias metabólicas; em grandes concentrações, porém, pode apresentar caráter tóxico no tecido vegetal, causando a deficiência de outros nutrientes essenciais através de interações antagônicas (Haan e Zwerman, 1981; Kabata-Pendias; Vasconcelos et al., 1997), colocando-o como um dos principais elementos químicos poluentes do meio ambiente. A concentração normal deste elemento no solo é de 20 mg.kg^{-1} , com variações na faixa de 6 a 80 mg.kg^{-1} (McBride, 1994). Não obstante, este elemento pode ser acrescido ao meio por resíduos industriais ou domésticos, pesticidas, fertilizantes, entre outros. O cobre ocorre nos sólidos e na solução do solo e/ou sedimento quase que exclusivamente na forma de Cu^{2+} (Sodré et al., 2001). As formas reduzidas (Cu^+ e Cu^0) são possíveis somente em solos e/ou sedimentos em condições de redução, especialmente na presença de íons de enxofre e de halogênios (McBride, 1994).

Conhecer o comportamento desse elemento nos sedimentos, da mesma forma que o seu comportamento adsorptivo, torna-se fundamental para prever os impactos ambientais causados pelos mesmos, uma vez que os efeitos desfavoráveis de altas concentrações no meio ambiente estão relacionados com a capacidade adsorptiva de tais substâncias (Jordão et al., 2000).

A dinâmica do cobre no solo e/ou sedimento é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física, mineralógica, a quantidade de matéria orgânica e o pH (McBride et al., 1997).

O cobre pode ser adsorvido por atração eletrostática na dupla camada difusa (adsorção não específica) ou pela complexação de superfície (adsorção específica); no primeiro caso, a capacidade de troca catiônica (CTC) do sedimento é fator decisivo, visto que representa a quantidade de sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema, em que o cobre pode ser adsorvido; esta quantidade de sítios, por sua vez, é função da natureza dos colóides (minerais e orgânicos) presentes nos sedimentos e do seu pH. (Selim, 1992). Ambientes ácidos determinam maior mobilidade do cobre enquanto condições de pH acima de seis favorecem sua retenção (Hoog et al., 1993).

De acordo com Araújo & Amaral Sobrinho (2000), as variáveis que mais contribuíram na adsorção do Cu nos solos estudados por eles, foram o carbono orgânico, a CTC efetiva, o pH, teor de argila e presença de óxido de alumínio.

Silveira & Alleoni (2003) e Nascimento & Fontes (2004) também observaram que os teores de argila e de matéria orgânica foram às características mais bem relacionadas com a capacidade de adsorção do cobre por Latossolos.

Em relação à adsorção específica, da qual resulta a formação de moléculas estáveis com alta energia de ligação (Sparks, 1995), a matéria orgânica parece ser o fator mais importante, pois é ela que complexa todo o cobre da solução do solo. Em trabalho realizado por Araújo & Amaral Sobrinho (2000), o cobre foi adsorvido predominantemente por adsorção específica na fração mineral dos solos estudados e por complexação com a matéria orgânica.

Dependendo da natureza do colóide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam uma maior ou menor adsorção do metal. Na matéria orgânica do sedimento, estes grupos são, principalmente, unidades funcionais carboxílicas e fenólicas que, geralmente, formam estruturas negativamente carregadas (Schnitzer, 1969). A complexação do cobre pela matéria orgânica é a mais forte entre elementos de transição divalentes (McBride, 1994). Nos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, os grupos funcionais de superfície são originados pela dissociação de grupamentos hidroxila. Nestes sítios, a adsorção do cobre pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas (Hsu, 1989). Este fenômeno é muito importante em solos e/ ou sedimentos tropicais, onde a elevada quantidade de oxi-hidróxidos determina uma grande capacidade de retenção do metal (McBride, 1994). Nos argilominerais expansivos (argilas 2:1), os grupos funcionais podem ocorrer nos espaços entre as camadas octaédricas presentes em suas estruturas cristalinas. Neste caso, acredita-se que o cobre seja fortemente adsorvido, formando complexos de esfera interna (Sposito, 1989).

A matéria orgânica, embora represente, em média, como cerca de 5% dos componentes sólidos, é responsável por cerca de 30% a 65% da CTC dos solos, e mais de 50% da CTC de solos e/ou sedimentos arenosos e orgânicos (Matos et al., 1996).

O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do cobre; em ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de seis favorecem a sua retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH-dependentes (oxi-hidróxidos de ferro e alumínio) (Harter, 1983; Hoog et al., 1993; Temminghoff et al., 1997).

O níquel de entrada (no ambiente é essencialmente derivada de fertilizantes fosfatados, pesticidas e fontes de bio-sólidos). As espécies iônicas normalmente encontrados na solução do sedimento é $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, cuja atividade diminui com o aumento do pH, e também com a interação com compostos orgânicos e inorgânicos, formando complexos. (Uren, 1992).

Na fração sólida do sedimento; podem ser encontrados compostos orgânicos e inorgânicos e, também neste caso, o pH é o fator principal no controle das reações de adsorção do metal aos colóides (Uren, 1992). Para os sedimentos do Brasil, o pH é geralmente considerado o fator mais importante na adsorção de níquel (Gomes et al., 2001). Pombo et. al. (1986) estudaram dois Argissolos do Estado do Rio Grande do Sul, e verificaram o aumento da adsorção de níquel quando o pH variou de 4,0 a 6,0. Mellis, et al., (2004), estudaram a adsorção do níquel em solos ácidos e verificaram que para valores de pH acima de 6,5 quase a metade do metal foi adsorvido, principalmente devido ao valor de pK_a do Ni^{2+} ser próximo de 9,6 e ao aumento significativo nas cargas negativas do solo.

O zinco, um dos oito micronutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas, ocorre nos solos e/ou sedimento provenientes do intemperismo da rocha matriz e/ou da deposição por uma fonte antrópica qualquer; no entanto, suas concentrações podem variar consideravelmente, desde muito baixa, causando deficiência nas plantas, até muito alta, tornando-se tóxica às mesmas (Alloway, 2004).

O aumento da concentração do elemento nos solos e/ou sedimento pode ser resultado da aplicação de agrotóxicos, fertilizantes orgânicos e inorgânicos, corretivos (Arias et al., 2005) e, mais recentemente, da aplicação de resíduos domésticos e industriais em decorrência do crescente interesse pela utilização desses resíduos na agricultura (Oliveira & Mattiazzo, 2001; Oliveira et al., 2002; McBride & Cherney, 2004).

A elevação do pH aumenta o número total de cargas negativas dos solos e/ou sedimento e, conseqüentemente, sua capacidade de adsorção de zinco; os minerais de argila

afetam a adsorção do elemento através do seu efeito sobre a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos e/ou sedimento e a matéria orgânica influencia a adsorção de zinco devido à formação de substâncias complexas, solúveis e insolúveis, entre as substâncias húmicas e o elemento (Wang & Harrell, 2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ANÁLISES MINERALÓGICAS

Os minerais foram identificados por difração de raios-x, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com tubo de raios-x cerâmico de ânodo de cobre ($k\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$) ajustado a 40 kV e 30 mA pelo método do pó e em lâminas orientadas secas ao ar, em atmosfera de etileno glicol e aquecidas a 550° C. Os registros foram realizados nos intervalos 5° a 75° em 2 θ ; tamanho do passo 0,02° em 2 θ e 10s 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.

A aquisição de dados foi realizada com o software X'Pert Data Collector versão 2.1, e o tratamento dos dados, identificação das fases cristalinas, com o software e X'Pert HighScore versão 2.1, ambos da PANalytical; tanto os equipamentos quanto os softwares utilizados pertencem ao Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

Para a preparação das lâminas orientadas secas ao utilizou-se 15 g de amostra e sempre água destilada no lugar de água comum. Quando o silte e a argila se encontram em suspensão na água devem ser separados pelo processo de centrifugação. Entretanto, antes disso é necessário observar se as amostras apresentam um caráter heterogêneo na solução; quando isso acontece adiciona-se cerca de 50 a 100 mL de uma solução de pirofosfato de sódio para homogeneizar.

As argilas em suspensão foram centrífugas a 1000 rpm durante dois minutos. As amostras que receberam a solução de pirofosfato foram centrifugadas uma vez para se concentrar na suspensão (1000 rpm/2 min) e mais duas vezes (2000 rpm/5 min, cada) para serem lavadas (a argila fica no fundo do recipiente e o pirofosfato de sódio em suspensão, formando uma solução que é descartada). Em seguida, as argilas foram retiradas dos recipientes da centrífuga, colocadas nos béckers novamente e de lá retiradas com uma pipeta (aproximadamente 2 mL de material) e espalhadas sobre as lâminas de vidro. As lâminas foram colocadas no porta-amostra e submetidas às análises, depois foram colocadas em um dissecador de líquidos contendo etileno glicol, ou seja, foram glicolada por 24 horas e foram analisadas novamente. Posteriormente, foram aquecidas a 550° C durante duas horas em uma mufla e analisadas novamente.

A identificação dos minerais de argila seguiu o procedimento Brown & Brindley (1980) indicado na Figura 4 e Tabela 2.

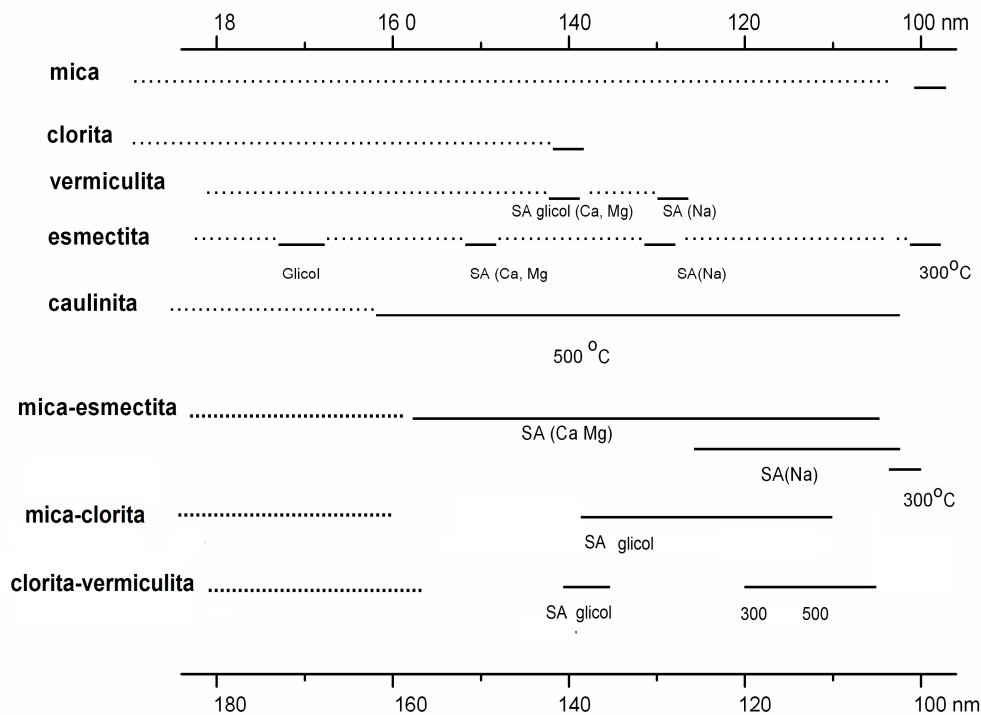


Figura 4 - Variações dos valores d (Å), indicados nas linhas horizontais para grupos de minerais de argilas e vários interestratificados. Cátions trocáveis de componentes expansíveis são dados quando eles afetam as posições das reflexões. Os tratamentos indicados são: SA- seca ao ar, tratamento com etilenoglicol e aquecimentos a 300° e 500° C (Brown & Brindley, 1980).

Tabela 2 - Efeitos produzidos sobre os espaçamentos basais de minerais de argila após tratamento com Etileno-Glicol e aquecimentos em temperaturas compreendidas no intervalo de 300°C e 700°C (adaptada de Brown & Brindley, 1980).

Mineral	Seca Ar (Å)	Etileno glicol (Å)	300- 350°C	300- 350°C	Reflexões desaparecem	Comentários
caulinita	7,0	7,0	7,0	desaparecem	500-550°C	ocasionalmente aparece banda larga em 12-14 Å
dikita	7,0	7,0	7,0	desaparecem	550-650°C	usualmente aparece banda larga em 14 Å
nacrita	7,0	7,0	7,0	desaparecem	550-650°C	usualmente aparece banda larga em 14 Å
illita (mica)	10,0	10,0	10,0	10,0	700-800°C	
esmectita (Ca-Mg)	15,0	17,0	10,0	10,0	700-1000°C	variedade trioctáedrica é a mais estável
esmectita (Na)	12,5	17,0	10,0	10,0	700-1000°C	
vermiculita (Ca-Mg)	14,5	14,5	10,0	10,0	700-1000°C	
vermiculita (Na)	12,5	14,5	10,0	10,0	700-1000°C	
clorita (Mg)	14,0	14,0	14,0	14,0	600°C	
clorita (Fe)	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0 Å	

Fonte: Do autor.

3.1.1 Determinação do parâmetro b

A distinção entre esmectita dioctaédrica e trioctaédrica foi efetuada a partir de uma amostra da Estação H23 (BR-364). A amostra foi preparada de forma que os argilominerais ficassem desorientados em lâmina, para que assim pudesse ser determinada a reflexão no plano 060, conforme preceituado por Moore & Reynolds Jr. (1997); sendo os valores dos ângulos correspondentes às reflexões obtidas comparados com os de esmectitas analisadas por Brigatti (1983). Na preparação, a lâminas de vidro foi impregnada inicialmente com graxa de silicone e, posteriormente, foi aplicado sobre ela o material com fração $< 2\mu\text{m}$. As lâminas contendo películas da amostra foram submetidas a uma corrida lenta onde o scan range foi de 55^0 a 65^0 (2θ) e a velocidade empregada foi de $0,50/2\theta/\text{minuto}$.

O valor do parâmetro b foi calculado pela equação 4: $b = 6 \times d$ (060) Se $d = 1,52 \text{ \AA}$, então $d = 6 \times 1,52 = 9,12$.

3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS

A composição química das amostras foi realizada no equipamento ICP-OES (Inductively Coupled Plasma) do Laboratório de Análise Química ActLabs (Activation Laboratories Ltda), no Canadá.

3.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SEDIMENTOS

3.3.1 Extração dos cátions trocáveis

O cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e alumínio (Al^{3+}) trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L^{-1} ; o potássio (K^+) e sódio (Na^+) trocáveis foram extraídos com extrator de Mehlich 1; conforme método recomendado pelo Soil Survey Laboratory Methods Manual (Soil Survey Staff, 2004). As medidas das concentrações dos cátions trocáveis foram determinadas por ICP-OES Varian Vista-MPX-CCD (Inductively Coupled Plasma); pertencente ao Laboratório de Toxicologia do Instituto Evandro Chagas. Os resumos dos métodos usados podem ser verificados nas Tabelas 3.

Tabela 3 - Métodos usados na determinação de C_{Total} e $C_{\text{Cátions trocáveis}}$ dos elementos químicos nas amostras de sedimentos analisadas.

Elementos	Abertura/extração	Métodos/condições/Local/Equipamentos
Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O	Fusão-metaborato de lítio	ICP-OES, Laboratório de Análise Química ActLabs (Activation Laboratories Ltda), no Canadá.
Na^+ e K^+ trocáveis	Extrator de Mehlich 1	Espectrômetro da Varian Vista-MPX-CCD ICP-OES
Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis	Extrator KCl 1N	Espectrômetro da Varian Vista-MPX-CCD ICP-OES

Fonte: Do autor.

3.3.2 Determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) efetiva

A CTC efetiva corresponde às cargas dos sedimentos que estão disponíveis para os processos de troca, ou seja, ocupada pelos cátions trocáveis, que são Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e Al^{3+} . O correspondente à acidez potencial do sedimento não participa das reações de troca iônica, ou seja, não é trocável (Raij, 1981; Tomé Jr, 1997).

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

$$\text{SB} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$$

$$\text{CTC}_{\text{efetiva}} = \text{SB} + \text{Al}^{3+}$$

$$\text{V \%} = \text{SB} \times 100 / \text{CTC}_{\text{efetiva}} \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{Índice de Saturação dos cátions } m_{\text{cátions}} = 100 \times [\text{cátions cmol de cargas}] / \text{SB} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

SB: Soma das bases

V %: Índice de Saturação das bases

$m_{\text{cátions}}$: Índice de Saturação dos cátions

3.3.3 Determinação da carga superficial dos sedimentos

A carga superficial é geralmente determinada a partir da diferença entre pH no ponto zero carga e pH em água $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Equação 7). Se ΔpH é negativo então a carga superficial é negativa. No entanto a carga superficial dos solos e/ou sedimentos pode ser ainda determinada a partir da diferença $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{água}}$ (Equação 8) (Raij, 1981; Van Ranst et al., 1998); onde pH_{KCl} é obtido a partir de uma suspensão aquosa com relação sedimento-líquido 1:25.

3.3.4 Determinação da matéria orgânica dos sedimentos

A determinação do carbono orgânico foi realizado utilizando o método Walkley-Black, modificado por Gaudett et al. (1974), onde 0,5g de sedimento, foram misturados com 10 mL da solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 1N e 10 mL de H_2SO_4 concentrado em um Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida adicionou-se 10 mL da solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 1N e 10 mL de H_2SO_4 concentrado. Essas amostras ficaram sob aquecimento (chapa material) foi diluída para um volume aproximado de 100 mL. Com o intuito de remover o Fe_2O_3 , adicionou-se 3 mL de H_3PO_4 a 85% e 15 gotas de indicador difenilamina sulfonato de bário 3%. A solução foi titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado 0,5N ($(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$).

A análise do percentual de matéria orgânica (MO) nas amostras, foi calculado a partir dos valores de carbono orgânico (CO) através da equação 9: $\text{MO} (\%) = \text{CO} (\%) \times 1,724$.

3.4 ADSORÇÃO DE MICRONUTRIENTES EM SEDIMENTOS

Os experimentos de adsorção foram realizados com base no método conhecido como batelada, empregado em vários experimentos de adsorção (Alvarenga, 2007; Cestari et al., 2009). Os experimentos envolvem as seguintes etapas: preparação das soluções aquosas do adsorbato (s), sendo neste caso as soluções contendo os micronutrientes Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ; preparação das suspensões aquosas contendo o adsorvente (amostras de sedimentos) e o adsorbato; agitação e filtração das suspensões; medidas das concentrações de equilíbrio.

3.4.1 Preparação das soluções aquosas de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}

A partir de soluções padrões de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} em concentrações iguais a 1000 mg L^{-1} foi preparado um volume de 1000 mL de solução contendo 250 mg L^{-1} de cada cátion.

Procedimentos:

Preparação da mistura de cátions: Transferir para um balão volumétrico de 1000 mL 250 mL da solução estoque de Cu^{2+} ($C = 1000 \text{ ppm}$) + de 250 mL da solução estoque de Zn^{2+} ($C = 1000 \text{ ppm}$) + 250 mL da solução estoque de Ni^{2+} ($C = 1000 \text{ ppm}$). Completar o volume da solução com água deionizada.

3.4.2 Preparação das suspensões aquosas contendo os cátions na faixa de $C = 50 \text{ ppm}$ a 160 ppm em volume final de 30 mL

Procedimentos:

- Pesar 0,3 g de cada amostra e transferir para frascos de polietileno graduados;
- Adicionar em cada frasco igual volume ($V \text{ mL}$) da solução de mistura de cátions para fazer o intervalo de 50 a 160 ppm e completar com água deionizada.
- Em uma solução contendo 50 ppm dos cátions em 30 mL da suspensão; o valor de $V \text{ mL}$ da solução estoque da mistura de cátions é calculado a partir da equação 10: $V \times 250 = 30 \times 50$; logo $V = 6 \text{ mL}$

50 ppm $\rightarrow$ 6,0 mL da solução de mistura de cátions

60 ppm $\rightarrow$ 7,2 mL da solução de mistura de cátions

80 ppm $\rightarrow$ 9,6 mL da solução de mistura de cátions

100 ppm $\rightarrow$ 12 mL da solução de mistura de cátions

120 ppm $\rightarrow$ 14,4 mL da solução de mistura de cátions

140 ppm $\rightarrow$ 16,8 mL da solução de mistura de cátions

150 ppm $\rightarrow$ 18,0 mL da solução de mistura de cátions

160 ppm $\rightarrow$ 19,2 mL da solução de mistura de cátions

3.4.3 Agitação e filtração das suspensões

- Verificar o pH das suspensões antes e depois da adsorção.
- Agitar as suspensões por 16 hs em temperatura ambiente ($\pm 30^\circ\text{C}$)
- Filtrar as suspensões (usar papel de filtro ou filtração a vácuo)

3.4.4 Medidas das concentrações de equilíbrio

- Determinar as concentrações de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} nos filtrados por espectroscopia de absorção atômica (AAS).
- Estas concentrações são as concentrações de equilíbrio; ou seja, para cada concentração.
- Calculou-se a quantidade adsorvida: $C_i - C_E = X \text{ ppm (mg/L)}$ que por sua vez está contida em X mg de Cu^{2+} em 0,3 g de argila e y mg ----- 1 g de argila.

3.4.5 Cálculo da quantidade adsorvida de cada cátion

Procedimentos:

Para cada concentração calcular a quantidade adsorvida:

$$C_i - C_E = X \text{ ppm (mg/L)} \quad \text{Equação 11}$$

Onde X mg de cada cátion está contida em 0,3 g de argila, então em 1 g de argila teremos a quantidade q *em mg g⁻¹*:

$$\begin{array}{l} X \text{ mg} \text{ ----- } 0,3 \text{ g de argila} \\ q \text{ mg g}^{-1} \text{ ----- } 1 \text{ g de argila} \end{array}$$

3.4.6 Construção das isotermas de adsorção

Foram selecionados modelos de isotermas de adsorção adequados na descrição do equilíbrio de sistemas experimentais homogêneos (modelo de Langmuir), heterogêneos (modelo Redlich-Peterson) e sistemas homogêneos-heterogêneos (modelos de Toth, Sips e Temkin) a fim de avaliar a homogeneidade e/ou heterogeneidade dos sistemas de adsorção. As equações linearizadas dos modelos Langmuir Temkin, Toth, Sips, Redlich-Peterson, estão indicadas abaixo:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 12}$$

Onde $q_{\max}$ = quantidade máxima adsorvida; K_L é a constante de Langmuir e C_e é a concentração de equilíbrio.

A isoterma de Tenkin é um modelo em que são considerados os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do adsorbato e que com o aumento da taxa de remoção, os calores de adsorção geralmente diminuem. Assim, o modelo criado por Temkin assume que o calor de adsorção das moléculas na camada diminui linearmente com o preenchimento da superfície do adsorvente (Schneider, 2008; Febrianto *et al.*, 2009).

A isoterma de Temkin é descrita conforme a Equação 13:

$$q_{eq} = B \cdot \ln(k_T) + B \cdot \ln(C_{eq}) \quad \text{Equação 13}$$

Sendo que:

B: Constante adimensional de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios;

k_T : Constante de Temkin

A isoterma de Toth é derivada de um estudo de equilíbrio gás-sólido, esse modelo possui três parâmetros e como a isoterma de Langmuir, pode ser utilizada em equilíbrio sólido-líquido. O expoente desse modelo serve para realizar a avaliação de dados de equilíbrio experimentais obtidos para adsorventes não homogêneos. A isoterma de Toth é descrita conforme a Equação 14:

$$q_{eq} = q_{\max} \cdot \left(\frac{b_T \cdot C_{eq}}{(1 + (b_T \cdot C_{eq})^{n_T})^{\frac{1}{n_T}}} \right) \quad \text{Equação 14}$$

Sendo que:

b_T : Constante de Toth e possui a mesma função da constante de Langmuir

n_T : parâmetro de heterogeneidade, o qual $0 < n_T \leq 1$. Quando esse valor se torna unitário ($n_T=1$), a isoterma de Toth se torna idêntica a isoterma de Langmuir.

Os parâmetros dessa isoterma permitem realizar o ajuste independente da inclinação inicial e da curvatura da isoterma (Bonomo, 2005).

A isoterma de Sips também conhecida como Langmuir-Freundlich, possui contribuições dos dois modelos. O expoente presente no modelo é relacionado com a distribuição da afinidade na superfície do adsorvente. Analogamente ao modelo de Temkin, quando o seu expoente tende a um valor mais próximo de 0 (zero), o modelo indica a heterogeneidade do sistema e quando o valor tende ao valor unitário (um), indica um sistema homogêneo (modelo de Langmuir) (Guilarduci *et al.*, 2006). A isoterma de Sips é descrita conforme a Equação 15:

$$q_{eq} = q_{\max} \cdot \left(\frac{(b_S \cdot C_{eq})^m}{1 + (b_S \cdot C_{eq})^m} \right) \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

b_S : Constante do modelo de Sips, análoga à constante do modelo de Langmuir

m : Parâmetro de heterogeneidade ($0 < m \leq 1$).

A isoterma de Redlich-Peterson foi empiricamente obtida com as isotermas de Freundlich e Langmuir. A sua boa descrição para sistemas heterogêneos tem feito esse modelo ser utilizado por diversos autores (Schneider, 2008; Febrianto *et al.*, 2009). A isoterma de Redlich-Peterson é descrita conforme a Equação 16:

$$q_{eq} = \frac{k_{RP} \cdot C_{eq}}{1 + a_{RP} \cdot C_{eq}^g} \quad \text{Equação 16}$$

Sendo:

k_{RP} , a_{RP} e g os parâmetros de Redlich-Peterson ($0 < g \leq 1$).

3.4.7 Erro de adsorção

A escolha de um modelo para descrever o comportamento real de adsorção tanto no aspecto cinético, como no de equilíbrio, necessita de ferramentas estatísticas que revelam quanto os resultados obtidos por esse modelo ($q_{i \text{ modelo}}$) estão próximos dos valores obtidos experimentalmente ($q_{i \text{ experimental}}$); neste sentido, para escolher o modelo que melhor descreve o comportamento real de adsorção, a função erro (F_{erro}) compara ponto a ponto os dados experimentais com aqueles obtidos pelo modelo ajustado. Os valores que possuem menor valor de F_{erro} são os mais adequados no comportamento experimental.

$$F_{\text{erro}} = \sqrt{\frac{\sum_i^p \left(\frac{q_{i \text{ modelo}} - q_{i \text{ experimental}}}{q_{i \text{ experimental}}} \right)^2}{p}} \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

$q_{i \text{ modelo}}$ é capacidade de adsorção de íons metálicos pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado ao comportamento experimental $q_{i \text{ experimental}}$ é a capacidade de adsorção obtida experimentalmente e p é o número de pontos considerados.

3.4.8 Coeficiente de separação

O grau de desenvolvimento e da espontaneidade da reação de adsorção pode ser obtido a partir da avaliação do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação K_R , que indica se a reação de adsorção é favorável ou desfavorável, por meio da relação:

$$K_R = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad \text{Equação 18}$$

Na equação 18, C_i (mg L^{-1}) é a concentração inicial do íon e K_L é a constante de afinidade estimada pela equação de Langmuir. O valor de K_R entre 0 e 1 indica adsorção favorável. A adsorção é considerada favorável se ($0 < K_R < 1$), desfavorável se ($K_R > 1$), linear ($K_R = 1$) e irreversível ($K_R = 0$).

3.4.9 Energia livre de Gibbs

Em estudos de adsorção, a variação da energia livre de Gibbs é um critério importante na determinação da espontaneidade da reação. As reações são espontâneas quando seu valor de ΔG é negativo, segundo a equação 19:

$$\Delta G = - RT \ln K_L \quad \text{Equação 19}$$

Sendo:

R: constante universal dos gases perfeitos $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T: temperatura absoluta em kelvin (K)

K_L : constante de Langmuir (L.mol^{-1})

Sabendo o valor da energia livre de Gibbs, pode-se identificar se o processo de adsorção estudado trata-se de adsorção química ou física. Valores de ΔG maiores que 20 kJ, indicam adsorção química. Já valores inferiores, indicam que o processo de adsorção corresponde a uma adsorção física. (Chagas, 1999).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MINERAIS IDENTIFICADOS POR DRX (MÉTODO DO PÓ)

Os dados de DRX de todas as amostras analisadas pelo método do pó indicam que as 23 amostras apresentam minerais de argila (2:1 e 1:1) e o quartzo. A partir desses dados torna-se possível distinguir diferentes padrões representados pelas amostras das estações H1RA, H6B, H9F e H23A (Figura 5). Os minerais de argila presentes nas amostras H1RA e H23A, enquadram-se, segundo a classificação de Bailey (1980), nos grupos da esmectita, mica e caulinita, pelas suas reflexões em valores de 2θ próximos de $5,5^\circ$ (15Å), $8,76^\circ$ ($10,08\text{Å}$) e $12,44^\circ$ ($7,10\text{Å}$), respectivamente. Os outros minerais identificados foram o gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na amostra H1RA, albita na H9F e o microclínio na H23A.

A albita ($\text{Na}[\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_8$) e microclínio ($\text{K}[\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_8$) são feldspatos alcalinos com os membros de uma solução sólida em maiores concentrações de Na e K, respectivamente.

As reflexões basais obtidos para os grupos da mica e caulinita permitem estimar se as variedades dos minerais destes grupos são dioctaédricos ou trioctaédricos. Nas micas as reflexões 001, 022 e 200 das espécies dioctaédricas (muscovita e ilita) são $10,077^\circ$; $3,356^\circ$ e $2,55^\circ$ e as das trioctaédricas são $9,97^\circ$; $3,388^\circ$ e $2,614^\circ$, respectivamente. As argilas 1:1 trioctaédricas (antigorita, crisotila e amesita) são caracterizadas preliminarmente pela reflexão de $7,32^\circ$. As espécies dioctaédricas caulinita, dikita e nacrita, com fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresentam os seguintes valores para a reflexão basal 001: $7,16^\circ$, $7,152^\circ$ e $7,178^\circ$. Estes dados indicam que os minerais de argila 1:1 contidos nas amostras estudadas pertencem às espécies dioctaédricas e que a caulinita é a espécie do grupo do caulim. No grupo das micas as espécies mais prováveis são a muscovita ($\text{KAl}_2(\text{SiAl})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e a ilita que contém menos SiO_2 , K_2O e H_2O do que a muscovita.

Na amostra estação H6B foram também identificados o grupo da mica e o sub grupo da caulinita. A larga reflexão verificada entre os valores de $2\theta = 5$ a 6° (mineral de argila com distância interplanar próxima de 14Å ; e a presença dos grupos da vermiculita ou clorita.

A amostra H9F, assim como H6B, também contém mica, caulinita e o microclínio. A diferença verificada entre os DRX destas duas amostras é dada pelo grupo da esmectita e pela albita indicados na amostra H9F (Figura 5).

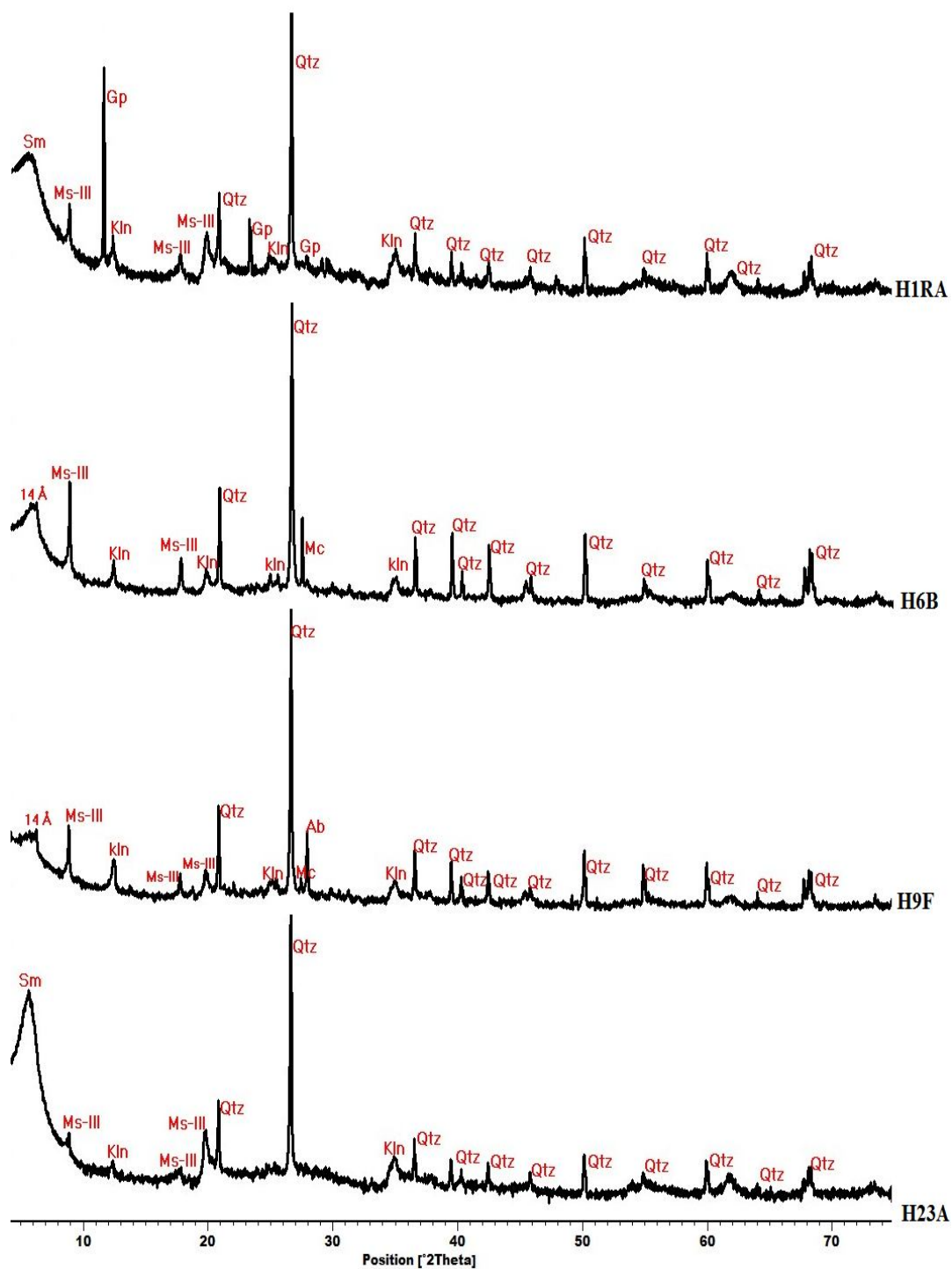


Figura 5 - Minerais identificados por DRX em sedimentos da Formação Solimões: Intraestratificado ~ 14 Å, grupo da esmectita (Sm), grupo da mica (Ms-III), gypso (Gp), sub-grupo do caulim (kln), quartzo (Qtz), microclíneo (Mc), albita (Ab).

Tabela 4 - Minerais identificados em amostras de sedimentos.

Minerais Identificados por DRX- Método do Pó								
Amostras	Interestratificado 14 Å	esmectita	Gipso	Muscovita- illita	caulinita	quartzo	microclíneo	albita
H1RA		X	X	X	X	X		
H6B	X			X	X	X	X	
H9F	X			X	X	X	X	X
H23A		X		X	X	X		

Fonte: Do autor.

4.2 MINERAIS DE ARGILA

Os resultados das análises de DRX em lâminas orientadas secas ao ar (SA), em atmosfera de etileno glicol (GLI) e sob calcinação a 550°C das amostras das estações H1RA, H23A, H6B, H9F e (Figuras 7 a 10) confirmaram, conforme guia de identificação de minerais de argila de Brindley & Brown (1980): a) caulinita, devido à presença da reflexão em $2\theta \sim 14,351^\circ$, correspondente à 7,16 Å nas amostras em lâminas orientadas secas ao ar e em atmosfera de etileno glicol e desaparecimento desta reflexão nas amostras em lâminas orientadas calcinadas em $T = 550^\circ\text{C}$; b) minerais do grupo da esmectita, pertencentes à composição química magnésiana a cálcica devido à presença da reflexão em $2\theta \sim 6,645^\circ$, equivalente à distância interplanar 15 Å, diferenciando-se da variedade sódica que apresenta reflexão correspondente à 12,5 Å nas amostras em lâminas orientadas secas ao ar, mas ambas variedades apresentam expansão para 17 Å em atmosfera de etileno glicol e contração sob calcinação em $T = 550^\circ\text{C}$. O grupo da mica foi confirmado pela reflexão em $2\theta \sim 12,5^\circ$, correspondente à distância interplanar de 10 Å que não sofre modificações em atmosfera de etileno glicol e sob calcinação em $T = 550^\circ\text{C}$. O aumento das intensidades relativas verificado em $T = 550^\circ\text{C}$ é resultante da superposição da reflexão do grupo da mica com a do grupo da esmectita que sofre contração para 10 Å nesta temperatura (Figuras 7 a 10).

Além dos minerais de argila referidos nas figuras foi verificado ainda nas lâminas orientadas secas ao ar das amostras H6B e H9F minerais de argila em $2\theta \sim 5,981^\circ$ (próximo a 14 Å), que preliminarmente poderia ser identificado como do grupo da vermiculita, por não sofrer alteração em atmosfera de etileno glicol. Porém, estes minerais apresentam contrações

sob calcinação em $T = 550^{\circ}\text{C}$, de 14 Å para 12,13Å, no caso da amostra H6B (Figura 8) e para 13,52 Å na amostra H9F (Figura 9). Estas características correspondem em princípio aos interestratificados dos tipos mica-clorita e/ou mica-esmectita e/ou clorita-vermiculita.

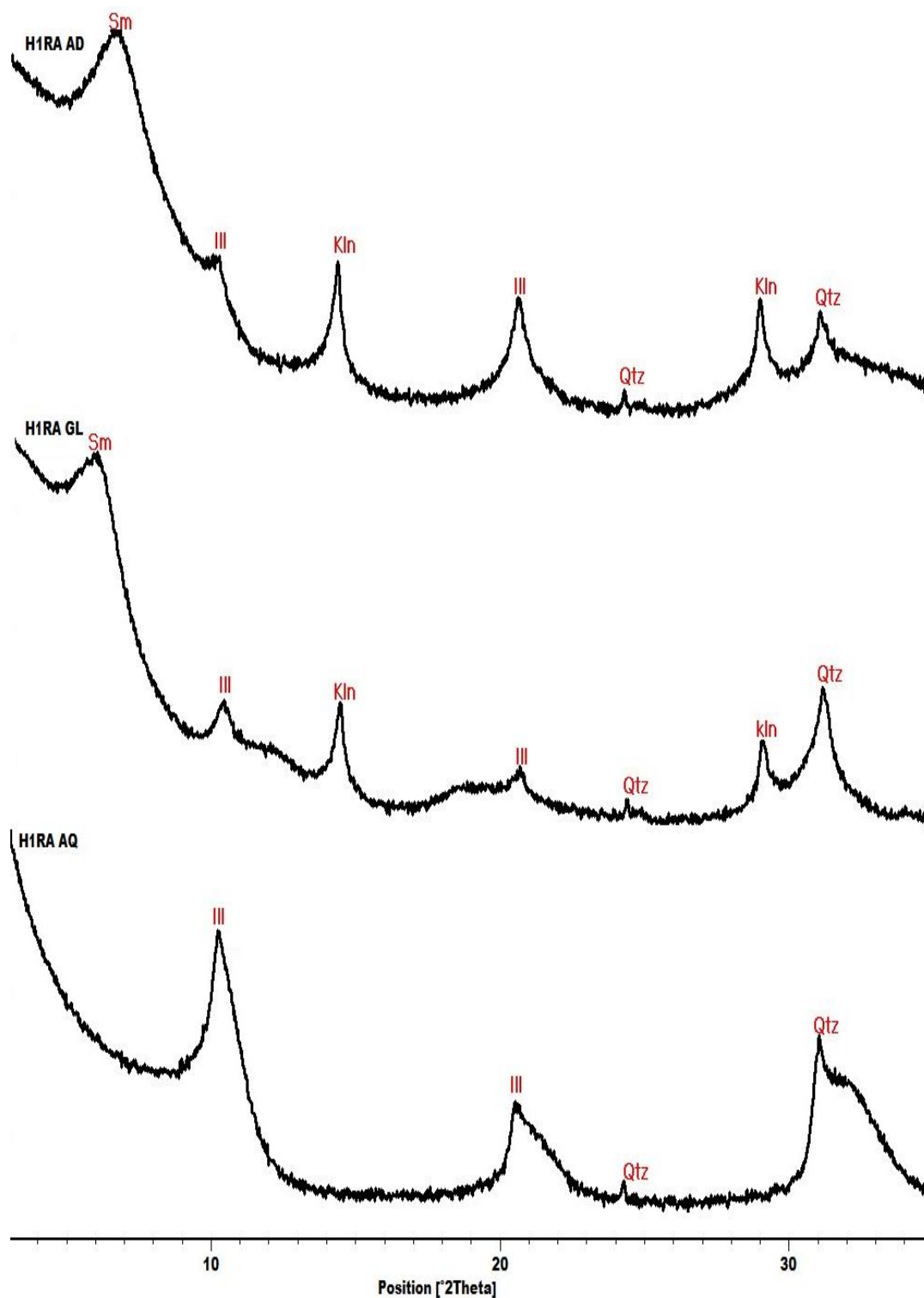


Figura 6 - Minerais identificados por DRX em lâminas orientadas: AD (secas ao ar), GL (Glicoladas), AQ (Aquecidas) em sedimentos da Formação Solimões: esmectita (Sm), illita (Ill), caulinita (kln), quartzo (Qtz).

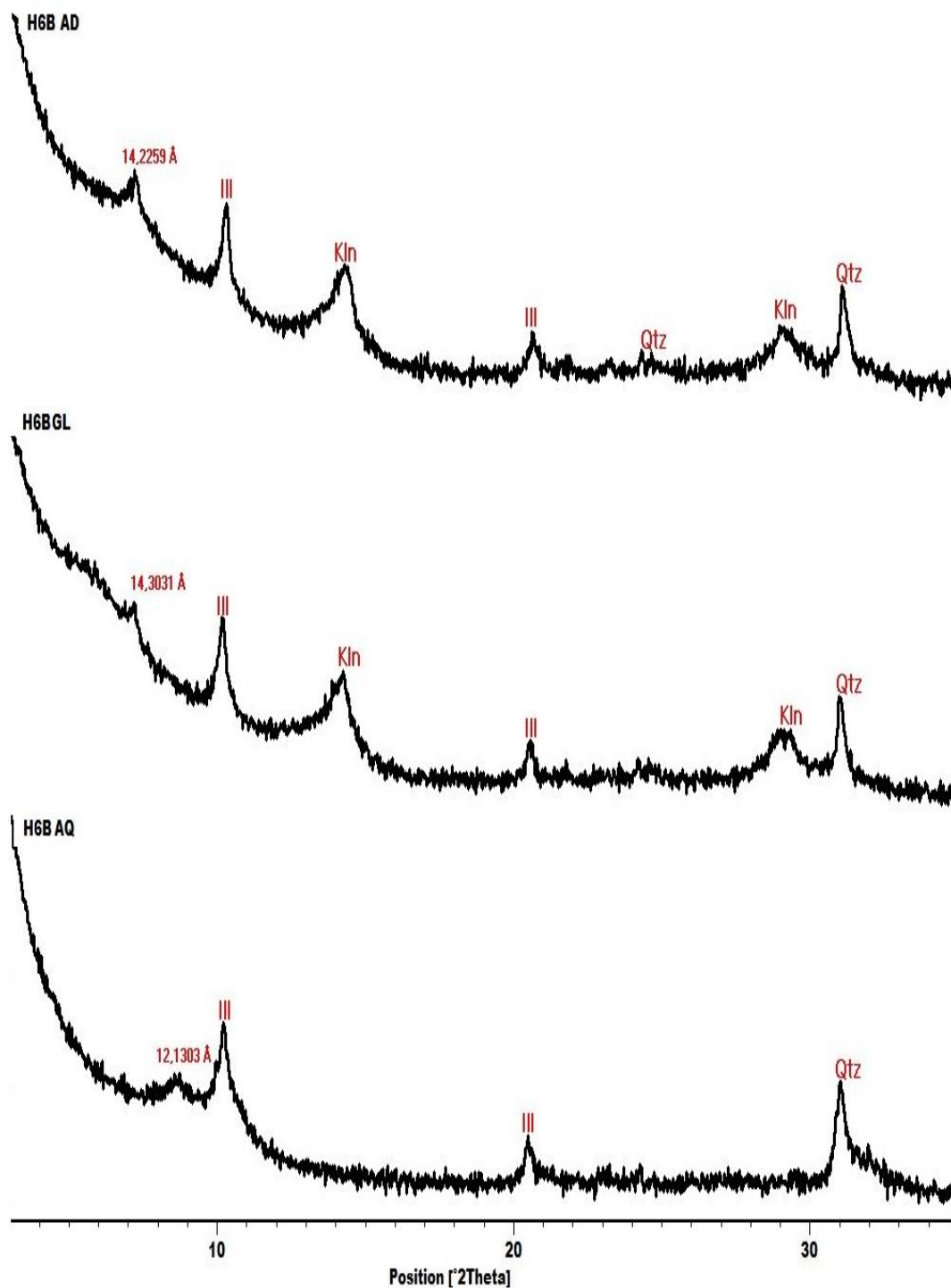


Figura 7 - Minerais identificados por DRX em lâminas orientadas: AD (secas ao ar), GL (Glicoladas), AQ (Aquecidas) em sedimentos da Formação Solimões: Intraestratificado ~ 14 Å, illita (Ill), caulinita (kln), quartzo Qtz).

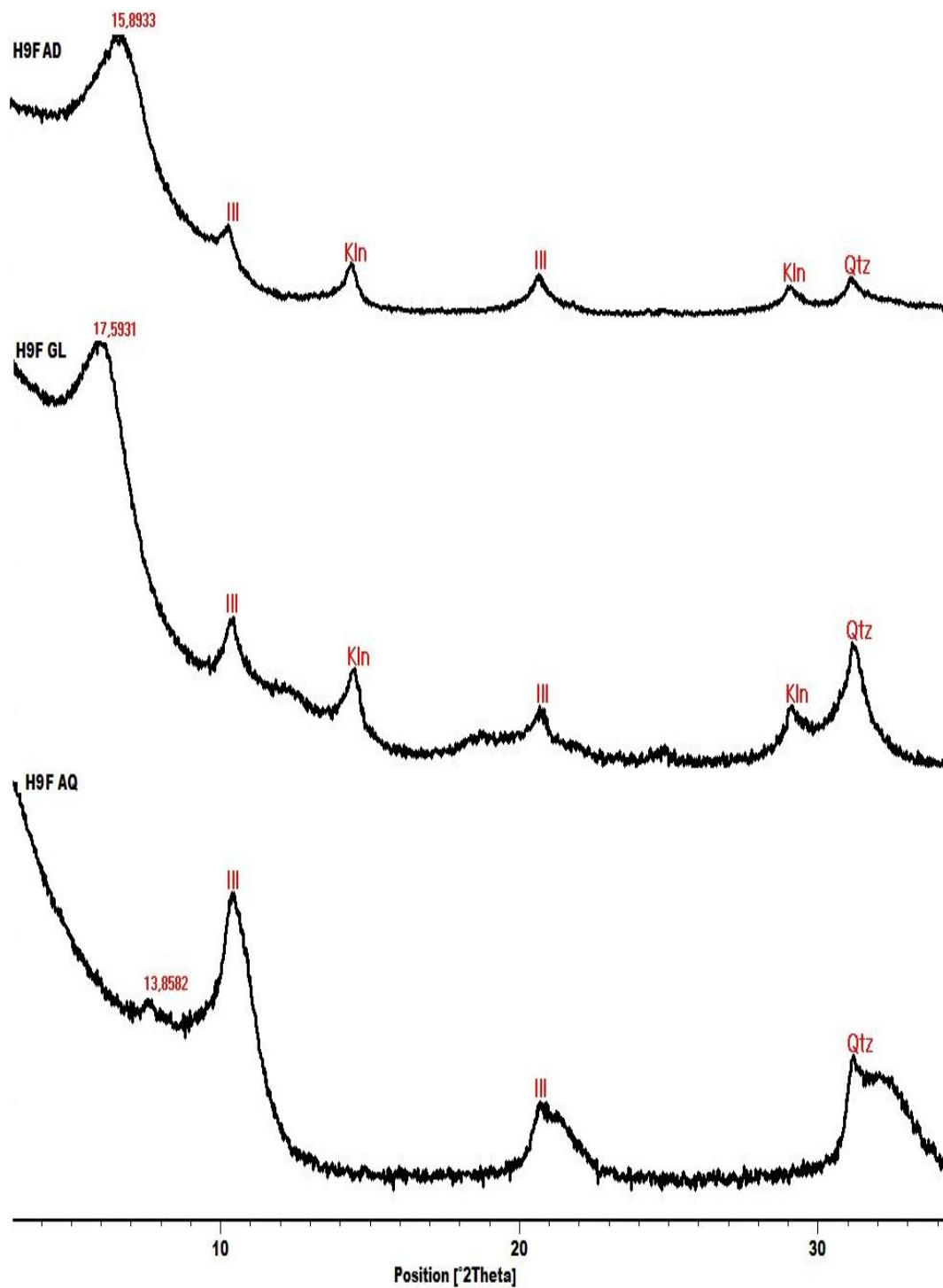


Figura 8 - Minerais identificados por DRX em lâminas orientadas: AD (secas ao ar), GL (Glicoladas), AQ (Aquecidas) em sedimentos da Formação Solimões: intraestratificado ~ 15 Å, illita (Ill), caulinita (kln), quartzo (Qtz).

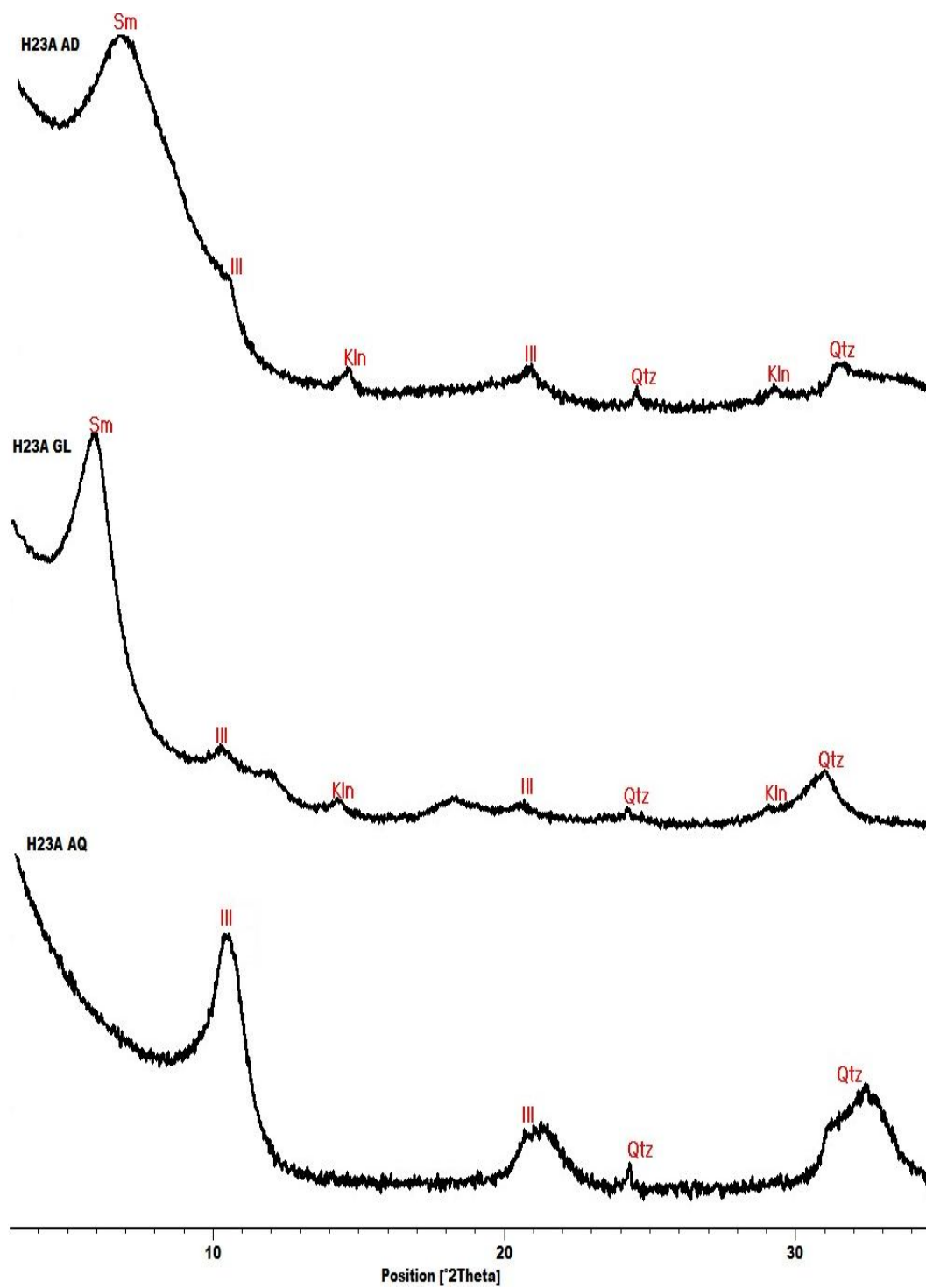


Figura 9 - Minerais identificados por DRX em lâminas orientadas: AD (secas ao ar), GL (Glicoladas), AQ (Aquecidas) em sedimentos da Formação Solimões: esmectita (Sm), illita (Ill), caulinita (kln), quartzo (Qtz).

4.3 PARÂMETRO b DA ESMECTITA

O parâmetro b foi determinado para verificar se a esmectita é dioctaédrica ou trioctaédrica. A amostra selecionada foi H23A, por indicar em seus padrões DRX intensidades mais elevadas deste grupo em relação aos outros minerais de argila. Na fração argila desta amostra, no intervalo de 55 a 65° em 2 θ , identificou-se à posição 1,4991 Å da reflexão 060. (Figura 10). O parâmetro b é calculado a partir da equação 4 (Brindley & Brown, 1980): $b = 6 \times d(060) = 6 \times 1,4991 = 8,9946$.

Comparando-se os valores da reflexão 060 e b obtidos para a esmectita da amostra H23A com os de esmectitas dioctaédricas e trioctaédricas, conforme indicados na Tabela 5, verifica-se que são muito próximos aos das esmectitas dioctaédricas, especialmente com as das montmorilonitas, segundo (Moore & Reynolds, 1997; Brindley & Brown, 1980).

Tabela 5 - Valores de $d(060)$ e b para algumas espécies de esmectitas dioctaédricas e trioctaédricas (Brindley & Brown, 1980).

ACRE	ESMEC. DIOCTAÉDRICAS				ESMEC. TRIOCTAÉDRICAS	
	Montmorilonitas			Nontronita	hectorita	Saponita
0	1	2	3	4	5	6
$d(060) =$ 1,499Å	$d(060) =$ 1,492Å	$d(060) =$ 1,500Å	$d(060) =$ 1,504Å	$d(060) =$ 1,521Å	$d(060) =$ 1,530Å	$d(060) =$ 1,520Å
$b = 8,99 \text{ Å}$	$b = 8,95 \text{ Å}$	$b = 9,00 \text{ Å}$	$b = 9,02 \text{ Å}$	$b = 9,13 \text{ Å}$	$b = 9,18 \text{ Å}$	$b = 9,12 \text{ Å}$

1. montmorilonita, Wyoming; EUA
2. montmorilonita Unterrupsthal; Alemanha
3. montmorilonita Chambers, Arizona; EUA
4. nontronita Nontron, França;
5. hectorita Hector, California; EUA
6. saponita Milford, Utah, EUA

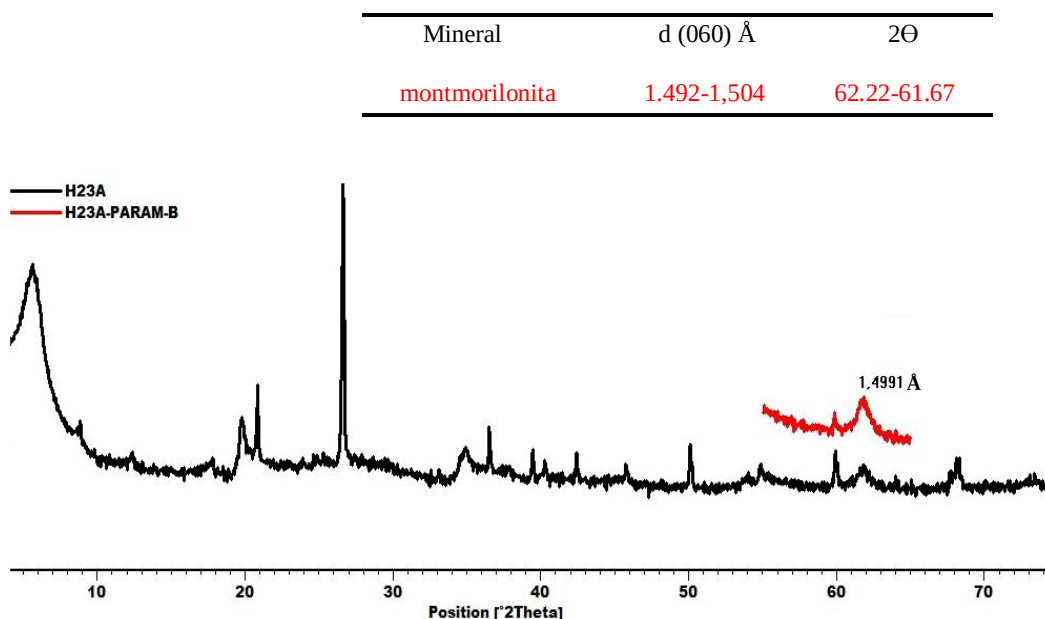


Figura 10 - Difratoograma de raios-x da amostra H23A- Amostra total e amostra de argila- Determinação do parâmetro b (di ou tri octaédricos).

4.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS

4.4.1 Elementos maiores

A composição química total das amostras de sedimento analisadas (Tabela 6) é constituída principalmente por SiO_2 e Al_2O_3 . A concentração média de SiO_2 é de 60,99% e a de Al_2O_3 15,91%, sendo a amostra H1RA a que apresenta maior teor. Os outros componentes apresentam os seguintes teores médios: Fe_2O_3 com 5,84 % de média, K_2O (2,21 %), Na_2O (0,34 %), MgO (1,26 %), CaO (0,86 %) e TiO_2 (0,86%).

Os dados apresentados para composição química dessas amostras demonstram que os sedimentos investigados diferenciam-se dos sedimentos da região Amazônica (a maioria são pobres em metais alcalinos e alcalinos terrosos) especialmente pelos elevados teores de K_2O , Na_2O , MgO e CaO . As elevadas concentrações desses componentes são refletidas principalmente pela presença peculiar de montmorilonita nos sedimentos acreanos. As concentrações de montmorilonita são muito mais elevadas do que as dos outros minerais que contêm K_2O , Na_2O , MgO e CaO , como illita e albita-microclínio que contêm Na e K, e o gesso que contém Ca. Por outro lado se a composição química dos sedimentos analisados é comparada com a composição química de solos da crosta terrestre superior e verifica-se que os sedimentos são empobrecidos em MgO , CaO , Na_2O e K_2O .(Tabela 7).

Apesar, das concentrações de CaO, MgO, Na₂O e K₂O encontrarem-se abaixo dos valores médios para crosta terrestre superior (exceção Al₂O₃ e Fe₂O₃), estes valores são considerados relativamente altos para metais alcalinos e alcalinos terrosos em sedimentos de rio de clima tropical, mesmo sendo concentrações menores dos valores encontrados por Francinelli & Potter (1985) para sedimentos dos rios que nascem nos Andes como a Formação Solimões (Tabela 7).

A concentração de fósforo está compatível com a da média da crosta terrestre e superior ao valor obtido por Francinelli & Potter (1985).

Tabela 6 - Concentrações dos elementos maiores e menores (% em peso).

Concentração				
Química	H1RA	6H6B	H9F	H23A
SiO₂	53,79	70,45	62,51	57,22
Al₂O₃	18,17	12,79	15,27	17,44
Fe₂O₃	5,77	5,64	6,4	5,56
TiO₂	0,89	0,85	1,01	0,84
P₂O₅	0,19	0,18	0,16	0,08
CaO	2,48	0,03	0,64	0,31
MgO	1,2	0,8	1,41	1,65
Na₂O	0,32	0,22	0,73	0,12
K₂O	2,18	2,23	2,27	2,19
MnO	0,04	0,03	0,06	0,02
Co	14	17	14	15
Ni	30	40	40	30
Zn	110	100	100	140
Cu	50	20	30	30

Fonte: Do autor.

Tabela 7 - Composição química média dos elementos maiores dos sedimentos da Formação Solimões, no Estado do Acre e dos materiais de referência.

	% em peso									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO
MÉDIA	60,99	15,91	5,84	0,90	0,15	0,86	1,26	0,34	2,21	0,04
MÉDIA	64,92	14,63	4,42	0,52	0,15	4,12	2,24	3,46	3,45	0,07
CTS										
MÉDIA*	86,91	5,44	1,81	0,54	0,05	0,72	0,58	0,90	0,88	0,04

CTS- Crosta terrestre superior (Wedepohl, 1995)

* Francinelli & Potter (1985) - Rio Solimões-Amazonas (Pará)

4.5 OS SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO SOLIMÕES E SUA FERTILIDADE

No sentido de comprovar a fertilidade dos sedimentos da Formação Solimões no Estado do Acre foram realizadas análises clássicas de fertilidade, para isso os sedimentos também foram considerados funcionando como solos.

Os valores de pH do solo medido em água das amostras das quatro estações selecionadas foram mais elevados do que em solução KCl, apresentando assim valores de ΔpH negativo (variando entre -1,34 a -3,12), ratificando a predominância das cargas líquidas negativas no solo, assim como a presença de matéria orgânica e minerais de argila, podendo adsorver maior quantidade de cátions, quando disponíveis (Tabela 8).

A média dos teores de carbono orgânico foi de 2,00 %. Os resultados da matéria orgânica mostram média de 2,51 % (Tabela 8).

As concentrações de matéria orgânica são consideradas altas, segundo a classificação indicada por Tomé Jr (1997). De acordo com esta classificação a matéria orgânica no solo é considerada baixa quando apresenta valores menores que 15 g dm^{-3} , médio entre 5 a 25 g dm^{-3} e acima de 25 g dm^{-3} a matéria orgânica é considerada como alto teor.

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 (Rocha et al. 2004). 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 (Raij, 1981).

Nos estudos dos sedimentos de praias e barrancos holocênicos do Acre (Almeida, 2005) 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.

Os valores de $CTC_{efetiva}$ mostram que os sedimentos da Formação Solimões são férteis. Este aspecto é reforçado com base nos valores do índice de saturação de bases (% V). As amostras das estações apresentam % V > 50 %, significando que estes solos e/ou sedimentos são eutróficos (férteis). (Tabela 9).

Os índices de saturação de cátions indicados na tabela 9 estão compreendidos entre os valores apontados para solos férteis com boas condições para o cultivo da agricultura que são segundo Tomé Jr, 1997: Ca = 50 a 70 %, Mg = 10 a 15 % e K = 3- 5 %.

Os resultados das análises químicas para a avaliação da fertilidade dos sedimentos da Formação Solimões no Estado do Acre indicaram concentrações elevadas dos macronutrientes P, Ca, Mg, Na e K, e para os micronutrientes Ni e Cu, (Tabela 6).

O conteúdo de elementos nutrientes dos sedimentos ora estudados é semelhante ao encontrado por Kalliola *et al.* (1993) para sedimentos imaturos dos rios de água branca, a exemplo de Pinquem, Ucayali, Manu e Madre de Dios, na Amazônia peruana, que tem como fonte rochas sedimentares do terciário da cordilheira andina oriental, equivalentes às rochas da Formação Solimões.

Tabela 8 - Análises Químicas e Físico-Químicas das amostras estudadas.

ANÁLISES QUÍMICA FÍSICO - QUÍMICAS	H1R A	H6 B	H9 F	H23 A
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	8,36	5,99	9,14	5,24
pH_{KCl}	7,02	3,57	6,02	3,16
Carga Superficial	-1,34	-2,42	-3,12	-2,08
C_{org}	1,09	1,15	1,09	1,15
M.O %	2,44	2,58	2,45	2,58

Fonte: Do autor.

Tabela 9 - Concentrações dos elementos trocáveis em $\text{Cmol}_\text{c}/\text{Kg}$, $\text{CTC}_{\text{efetiva}}$, e índice de saturação das bases.

$\text{Cmol}_\text{c}/\text{Kg}$	H1R A	H6 B	H9 F	H23 A
Ca^{+2}	17,18	0,12	5,15	3,86
Mg^{+2}	2,81	2,14	2,15	1,81
K^{+}	4,30	0,31	0,29	0,14
Na^{+}	0,53	0,23	0,26	0,20
Al^{3+}	0,60	0,57	0,29	0,55
SB	24,82	2,8	7,85	6,01
$\text{CTC}_{\text{efetiva}}$	25,42	3,37	8,14	6,56
Índice de saturação por bases %	97,63	83,08	96,43	91,61

Fonte: Do autor.

Tabela 10 - Índice de saturação dos cátions dos sedimentos da Formação Solimões.

I. Saturação de cátions %	H1R A	H6 B	H9 F	H23 A
Ca⁺²	69,21	4,28	65,60	64,22
Mg⁺²	11,32	76,42	27,38	30,11
K⁺	17,32	11,07	3,69	2,32

Fonte: Do autor.

5 PROPRIEDADES ADSORTIVAS DOS SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO SOLIMÕES

As propriedades adsorptivas dos sedimentos da Formação Solimões foram avaliadas a partir de estudos de adsorção simultânea dos micronutrientes Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ sob condições em meio aquoso, sem ajuste de pH e força iônica. No estudo sobre a competição dos micronutrientes pelos sítios de adsorção foram avaliadas as relações: quantidades adsorvidas dos micronutrientes versus pH, força iônica, CTC_{efetiva}, C_{total} de Al₂O₃ e MO. Na descrição dos dados experimentais de adsorção foram selecionados modelos de isothermas de adsorção aplicados aos sistemas: homogêneos, como o de Langmuir; heterogêneos, como o modelo de Redlich-Petersen; sistemas homogêneo-heterogêneo, como os modelos de Toth, Sips e Temkin. A avaliação do modelo mais adequado no ajuste de dados de adsorção foi feita com base nos dados erros de adsorção, conforme tem sido indicado nos trabalhos clássicos e atuais de adsorção de espécies químicas em diferentes adsorventes (Allen, 2003).

5.1 DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO

5.1.1 Experimento de adsorção de íons cobre, zinco e níquel em minerais de argila

Com base nos dados das concentrações de equilíbrio determinados por espectroscopia de absorção atômica foram calculados as quantidades adsorvidas de cada cátion metálico (Tabelas 11,12,13).

5.2 AVALIAÇÃO DOS DADOS DE ADSORÇÃO

5.2.1 Concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida

Os dados experimentais de adsorção C_e versus quantidade adsorvida dos íons metálicos em cada amostra (Figuras 11,12,13) quando são avaliados em relação as respectivas assembléias mineralógicas e $CTC_{efetiva}$ verifica-se que a amostra H1RA é a que apresenta maior capacidade de adsorção, para o cobre, alcançando em torno de 160 mg/g. Esta amostra apresenta capacidade de troca catiônica efetiva superior em relação as $CTC_{efetiva}$ das amostras selecionadas (H6B, H9F, H23A), sendo muito mais favorável para a adsorção do cobre do que para os outros elementos. Este aspecto pode ser atribuído aos minerais constituintes da amostra que são: esmectita, feldspato potássico e sódico, gipso, mica e caulinita.

Nas outras amostras as quantidades dos íons cobre, zinco e níquel adsorvidos são inferiores aos observados na amostra H1RA e os três cátions são adsorvidos em quantidades aproximadamente equivalentes. Em termos mineralógicos estas amostras se diferenciam da amostra H1RA, especialmente pela ausência de gipso.

Tabela 11 - Concentrações de equilíbrio e quantidades adsorvidas para o cobre em cada estação.

H1RA		H6B		H9F		H23A	
Ce	q	Ce	q	Ce	q	Ce	q
22,4	91,3	35,55	47,25	29,65	67,13	27,95	73,01
29,3	101,15	41,3	61,81	38,35	71,35	38	72,2
48,9	102,36	63,5	54,31	62,1	58,8	55,2	82,25
62,1	125	81,5	61,01	76,7	76,51	71,31	95,85
83	122,19	92,7	90,15	100,3	64,93	88,5	103,24
105	115,32	111,7	93,24	98	138,79	105	115,24
103,2	154	122,2	91,47	106,75	141,89	110	132,18
115,2	147,46	134,5	83,93	118,75	137,36	117	141,35

Fonte: Do autor.

Tabela 12 - Concentrações de equilíbrio e quantidades adsorvidas para o zinco em cada estação.

H1RA		H6B		H9F		H23A	
Ce	q	Ce	q	Ce	q	Ce	q
34,85	50,11	36,45	44,31	31,75	60,21	27,7	73,84
41,75	60,13	45,4	48,26	40,65	63,77	37,95	72,36
60,5	64,18	64	52,91	60	65,7	55,6	80,92
78,6	70,58	79,1	69,38	78,1	71,92	71,6	94,19
92,7	90,15	99,25	68,75	95,1	82,06	88,1	104,55
112,75	89,78	114	85,89	111,25	95	110,75	96,31
122,75	89,66	128,25	71,85	121,5	93,5	114	118,96
128,25	104,5	140,5	64,12	133	89,91	188,75	135,6

Fonte: Do autor.

Tabela 13 - Concentrações de equilíbrio e quantidades adsorvidas para o níquel em cada estação.

H1RA		H6B		H9F		H23A	
Ce	q	Ce	q	Ce	q	Ce	q
35,8	49,97	37	42,51	31,05	62,52	33,65	54,13
42,95	56,17	43	56,19	38,2	71,85	38,2	71,54
59,7	66,82	69,2	35,71	62,1	58,8	50,2	98,83
76,4	77,83	71,6	94,28	74	85,38	62,1	125,7
100	65,38	83,75	120,11	93	88,99	90,7	96,03
100,2	87,31	107,5	107,36	107,5	107,4	113,5	87,2
113,5	120,1	119,5	100,75	113,5	119,75	125,5	80,96
131,5	93,81	125,5	113,44	119,5	134,86	107,5	172,58

Fonte: Do autor.

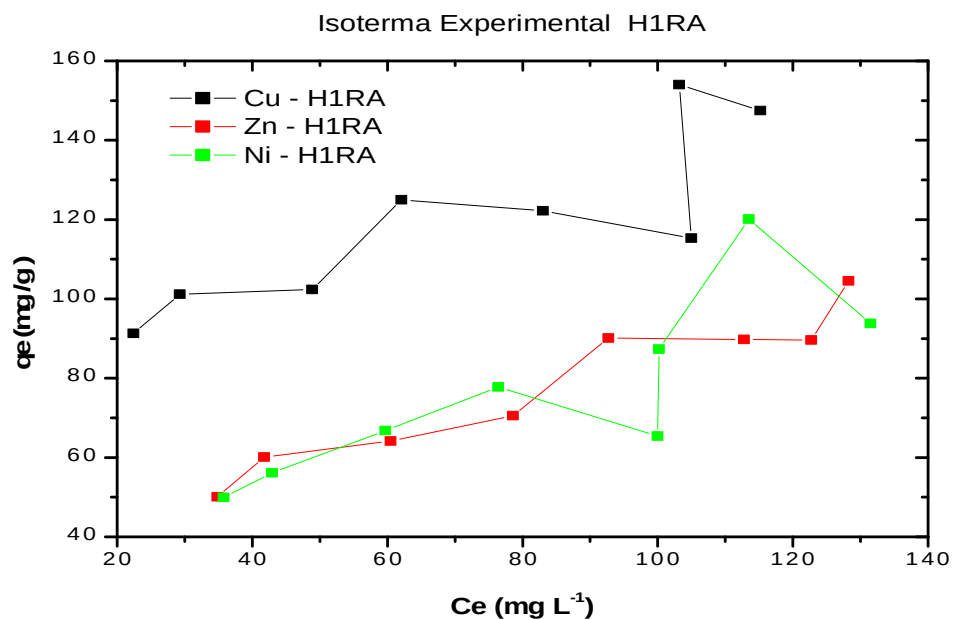


Figura 11 - Relação entre quantidades adsorvidas e as concentrações de equilíbrio dos íons Cu, Zn e Ni na amostra H1RA.

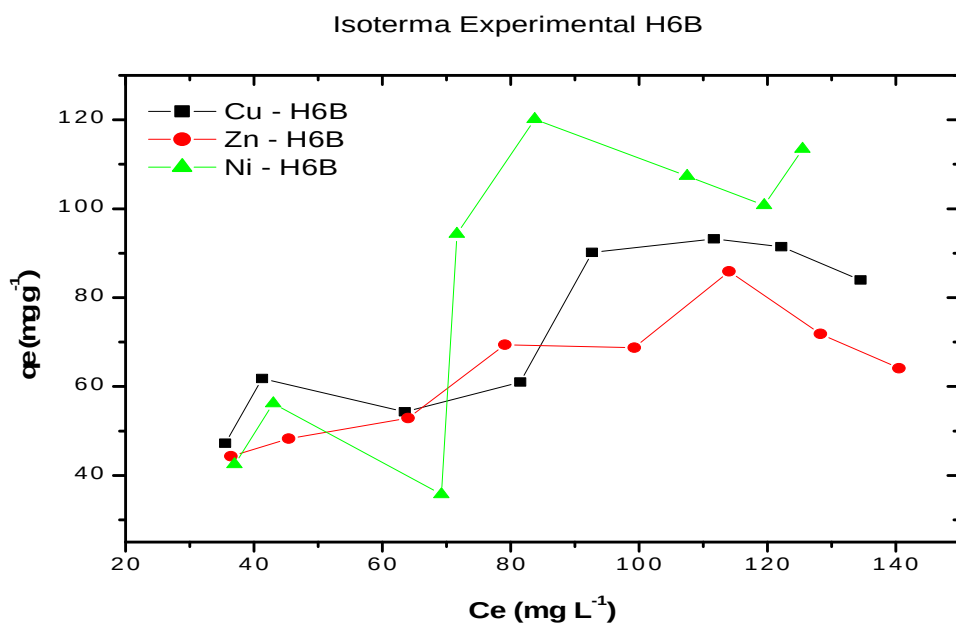


Figura 12 - Relação entre quantidades adsorvidas e as concentrações de equilíbrio dos íons Cu, Zn e Ni na amostra H6B.

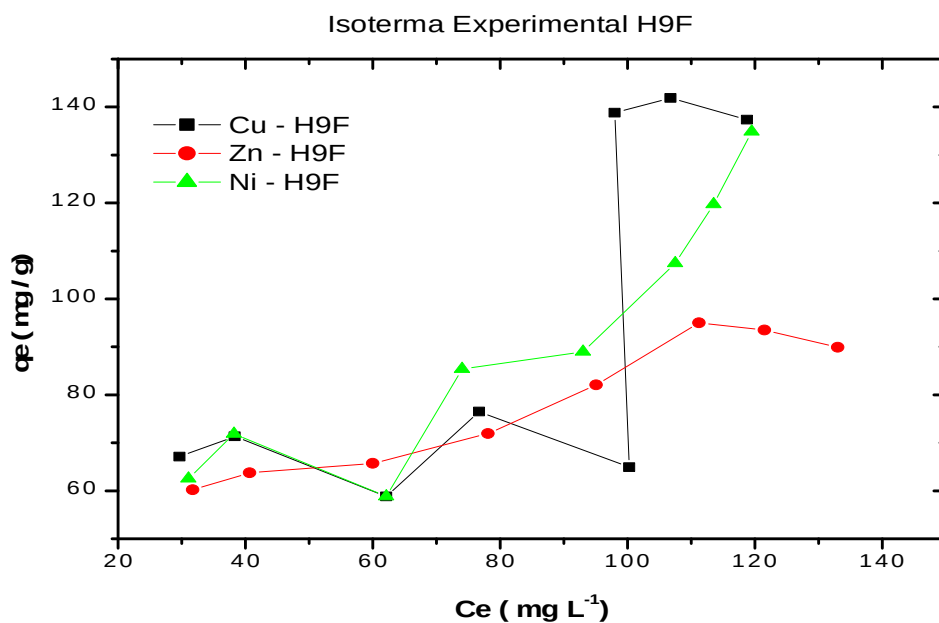


Figura 13 - Relação entre quantidades adsorvidas e as concentrações de equilíbrio dos íons Cu, Zn e Ni na amostra H9F.

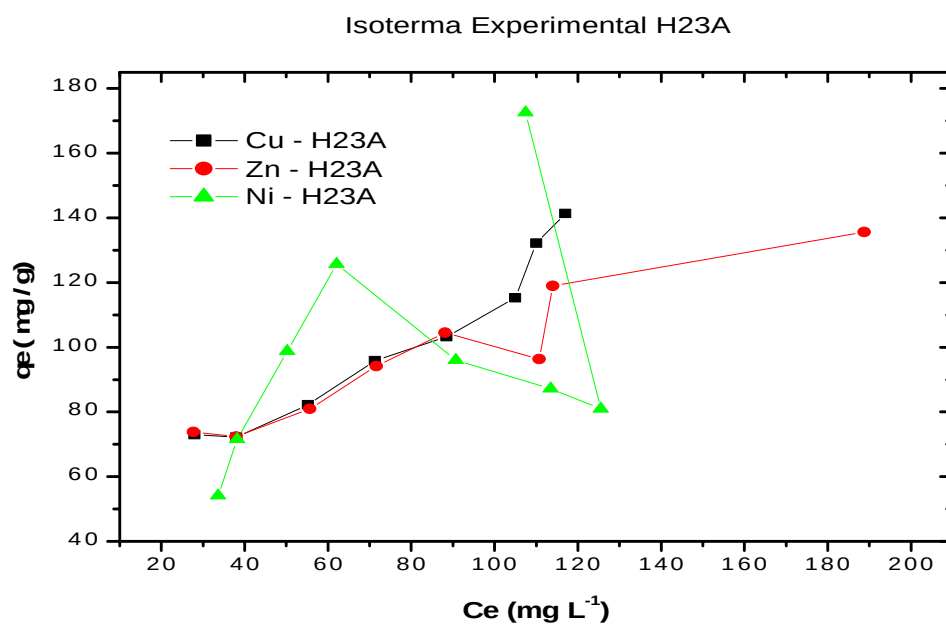


Figura 14 - Relação entre quantidades adsorvidas e as concentrações de equilíbrio dos íons Cu, Zn e Ni na amostra H23A.

5.2.2 Efeitos do pH

5.2.2.1 pH da solução antes e após a adsorção

A adsorção de íons de elementos químicos em minerais de argila é geralmente efetuada com o ajuste de pH, conforme exemplos dados por Petruzzelli et al. (1985), Jordão et al. (2000) e Silveira & Alleoni (2003); mas no experimento foi realizado apenas a medida do pH do meio, sem nenhum ajuste, para verificar o pH natural das amostras. Com base na relação entre o pH das suspensões aquosas antes (pH inicial) e após a adsorção (pH de equilíbrio) simultânea dos íons Cu, Zn e Ni (Figura 15), foi observado que as amostras H1RA e H9F apresentam composição mineralógica mais diversificada, ou seja; além dos minerais de argilas, a amostra contém gipso, microclineo e albita que adsorvem os íons sob condições de pH inicial e de equilíbrio mais elevados do que as amostras H6B e H23A que apresentam composição mineralógica homogênea, ou seja apenas minerais de argila como principal adsorvente.

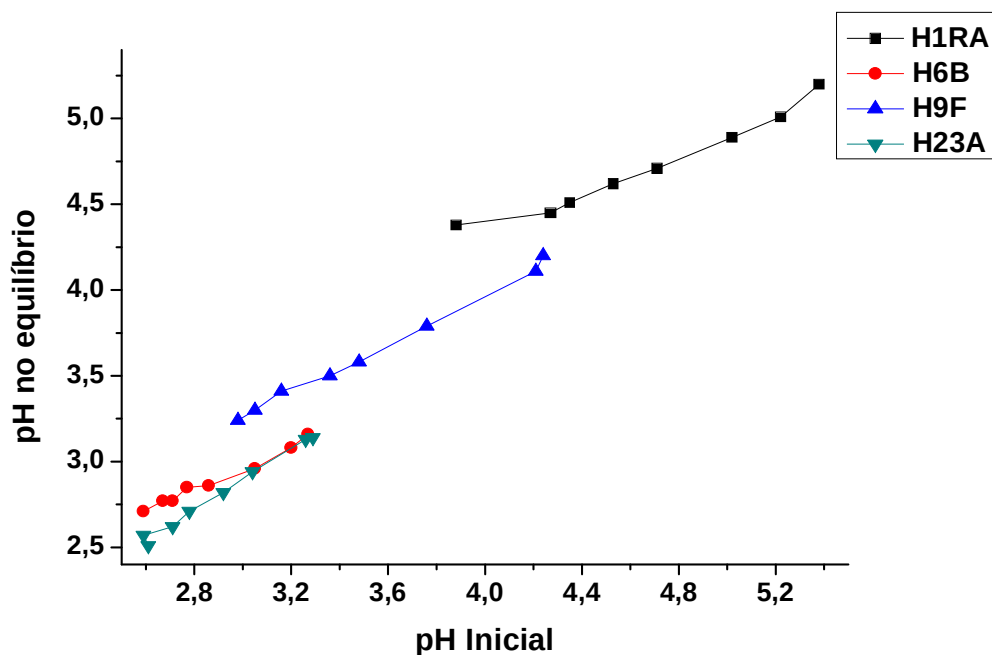


Figura 15 - Relação entre $pH_{inicial}$ e $pH_{Equilíbrio}$ nos processos de adsorção de íons Cu, Zn e Ni nas amostras H1RA, H6B, H9F e H23A.

5.2.2.2 Relação entre pH de equilíbrio e quantidade adsorvida de íons

Nas figuras 16, 17 e 18 observa-se que a adsorção dos íons na amostra H23A, que contém quartzo, montmorilonita (predominante) e caulinita, a adsorção ocorre em baixos valores de pH (2,6 a 3,2) e as quantidades adsorvidas dos íons por amostra nesta faixa de pH são mais elevadas do que para as outras amostras. A adsorção dos íons Cu, Ni e Zn nesta amostra é compatível com as observações feitas por Sposito (1989), que verificou a partir de dados experimentais que a capacidade de adsorção de íons metálicos em minerais de argila é máxima em baixos valores de pH, porém a adsorção decresce em altos valores de pH, sendo explicado a partir de estudos sobre a química superficial de minerais de argilas.

A amostra H6B contendo quartzo, mica, caulinita, mineral em 14 Å e microclínio, adsorve também os íons em baixos valores de pH. Porém, as quantidades adsorvidas são bem inferiores do que as observadas para a amostra H23A. A amostra H9F contendo quartzo, esmectita, mica, caulinita, microclínio e albita adsorve os três íons metálicos em valores de pH intermediários, ou seja, em pH = 2,6 a 3,2; em quantidades aproximadamente equivalentes às verificadas 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 H1RA que contém quartzo, esmectita, mica caulinita e gipso, sendo as quantidades adsorvidas de cobre superiores as do Ni e Zn.

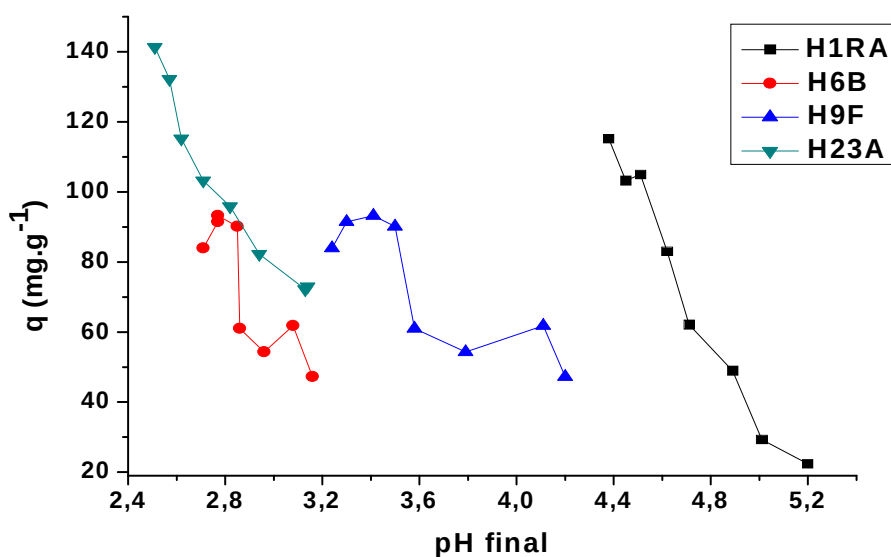


Figura 16 - pH_{final} versus quantidade adsorvida de íons Cu nas amostras de sedimentos da Formação Solimões.

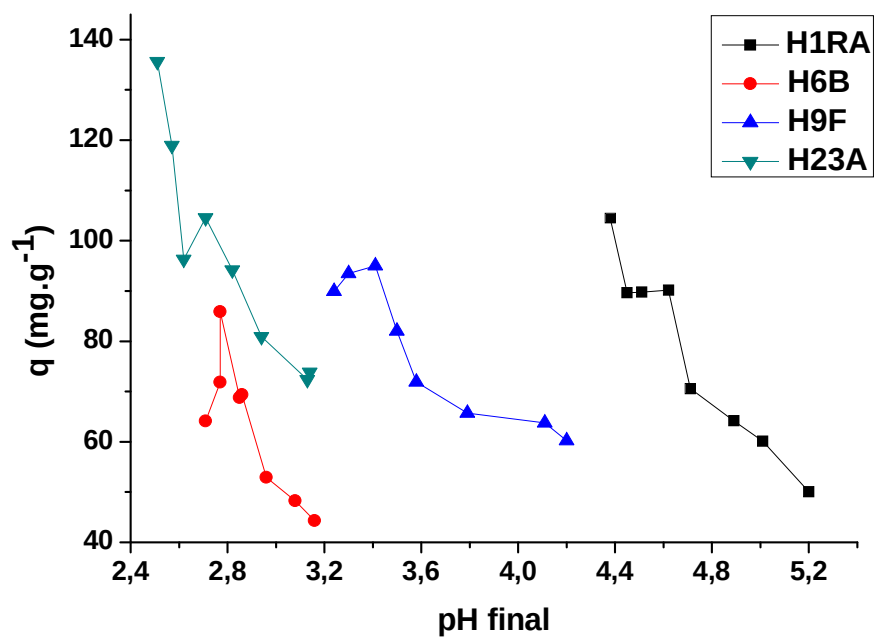


Figura 17 - pH_{final} versus quantidade adsorvida de íons Ni nas amostras de sedimentos da Formação Solimões.

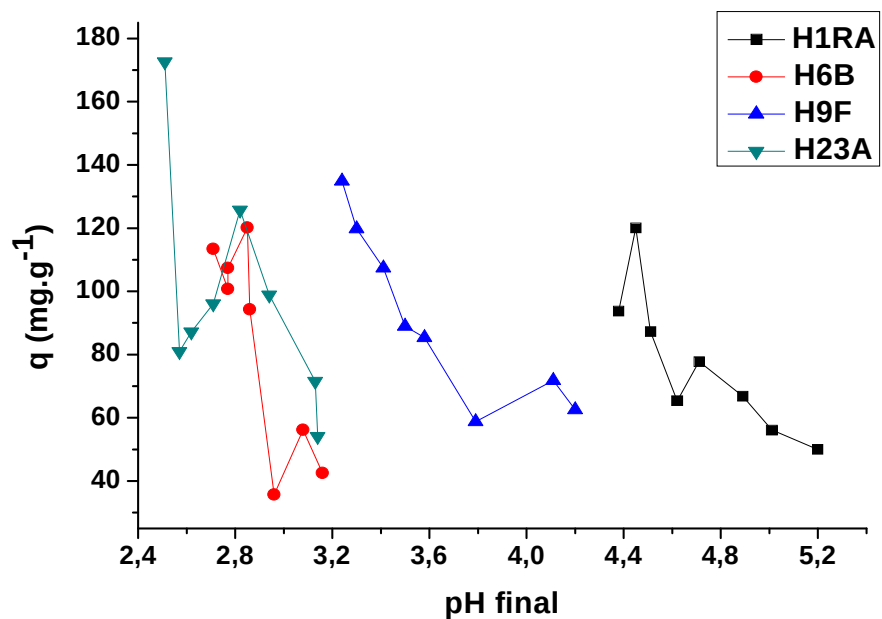


Figura 18 - pH_{final} versus quantidade adsorvida de íons Zn nas amostras de sedimentos da Formação Solimões.

5.2.3 Efeitos da força iônica na adsorção de íons cobre, zinco e níquel nas amostras de sedimentos

Na figura 19 observa-se que a força iônica aumenta com o decréscimo do pH nos processos de adsorção dos íons Ni, Zn e Cu nas amostras de sedimentos, ou seja, com o aumento das concentrações de íons 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, conforme a equação que define a força iônica indicada abaixo:

$$\mu = 1/2 (C_1 \times Z_1^2 + C_2 \times Z_2^2 \dots C_n \times Z_n^2),$$

onde μ é a força iônica, C_1 a C_n as concentrações dos íons e Z_1 a Z_n as cargas dos íons.

Segundo Naidu et al., 1994, 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 (Garcia & Page, 1976; Homann & Zasoski, 1987). Entretanto, Manning & Goldberg (1997) e Goldberg & Johnston (2001), trabalhando com caulinita e óxido de ferro e alumínio, respectivamente, demonstraram que a força iônica tem pouco efeito sobre o processo de adsorção.

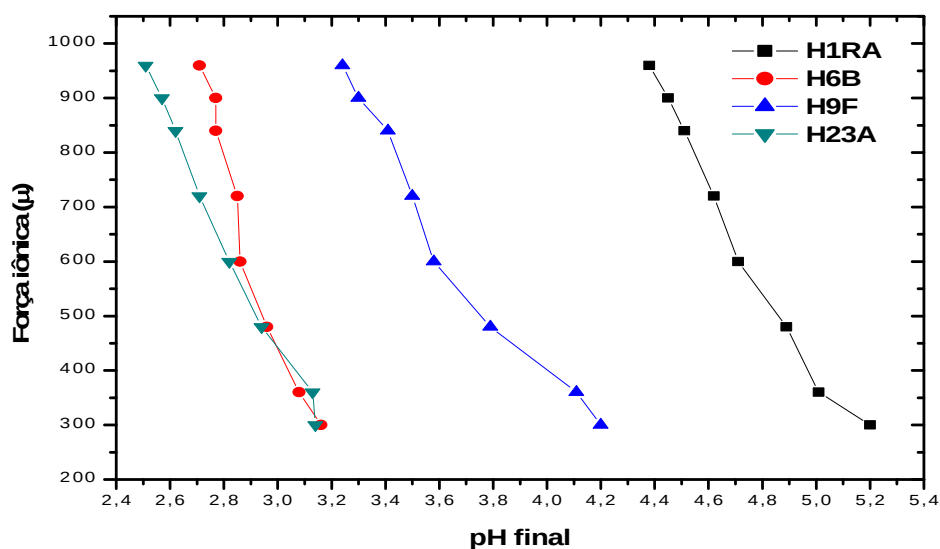


Figura 19 - pH_{final} versus força iônica (μ) das suspensões aquosas envolvidas nos processos de adsorção dos íons Cu, Zn e Ni nas amostras de sedimentos da Formação Solimões.

5.2.4 Isotermas de adsorção

A adequação dos modelos de isotermas selecionados aos dados experimentais de adsorção, as avaliações preliminares com base nos dados do coeficiente de correlação linear (R^2); além de exames feitos nos valores de correlação linear (Tabelas 14 a 18) e nas isotermas de adsorção (Figuras 20 a 31) permitiram emitir as observações preliminares sobre a simulação dos modelos de isotermas aos dados experimentais de adsorção:

- a) Todos os modelos de isotermas (Langmuir, Toth, Sips, Redlich-Peterson, e Temkin) foram adequados na simulação dos dados experimentais de adsorção do Zn na amostra H23A (Figura 20);
- b) Os modelos de isotermas selecionados, com exceção do modelo de Temkin, simularam de forma adequada a adsorção do Cu na amostra H23A (Figura 29) e Zn na amostra H1RA (Figura 21) e descreveram de formas razoáveis aos dados experimentais de adsorção do Zn e Ni nas amostras H1RA (Figuras 21 e 22), H6B (Figuras 24 e 25) e H9F (Figuras 27 e 28);
- c) Os modelos de isotermas selecionados descreveram de formas menos satisfatórias os dados experimentais de adsorção nos seguintes casos: adsorção do Cu nas amostras H1RA (Figura 20), H6B (Figura 23) e H9F (Figura 26); do Zn na amostra H6B (Figura 24); Ni na amostra H23A (Figura 31).

Observa-se nas Figuras 20 a 31 que a isoterma **L** da classificação de Giles é o tipo predominante, sendo observada nos processos de adsorção: do Cu nas amostras H1RA (Figura 20), H6B (Figura 23) e H9F (Figura 26); do Zn nas amostras H6B (Figura 24) e H23A (Figura 30). Esta classe de isoterma apresenta concavidade para baixo e tem sido observada em processos de adsorção homogêneos, como do Pb, Cd, Ni em minerais de argila do tipo montmorilonita (Gupta & Bhattacharyya, 2008) e heterogêneos, tais como de Cd em Latossolos (Dias et al. 2001) e de Cu e Zn em Nitossolos e Latossolos (Fontes et al., 2003).

A classe de isoterma **H**, subclasse 3, diferenciada por não atingir o ponto de saturação, foi observada somente na adsorção do Cu na amostra H23A que é a amostra de sedimento estudada menos heterogênea em termos de minerais com sítios de adsorção adequados para cátions metálicos. Na amostra H23A o principal mineral com estas características é a montmorilonita que é o mineral de argila predominante nesta amostra. As isotermas desta classe apresentam inclinação maior do que a classe **L** e ambas sugerem grande afinidade para íons metálicos, como de cobre pelos sítios de adsorção dos sedimentos (Silveira & Alleoni, 2003).

A classe C e subclasse 1 foi observada na adsorção do Zn e Ni na amostra H1RA (Figuras 21-22) e do Ni nas amostras H6B e H9F (Figuras 25 e 28). Esta classe de isoterma apresenta inicialmente uma porção linear e com indicação de participação constante do soluto entre a solução e a superfície dos adsorventes. É observada com frequência na adsorção de íons metálicos em sistemas homogêneos, como na adsorção do Cu, Ni, Co, Mn (Yavuz et al. 2003), Pb e Cd (Gupta & Bhattacharyya, 2008) na caulinita.

5.2.4.1 Avaliações com base nos valores do fator erro de adsorção

Com base nos valores de erros de adsorção (Tabelas 14 a 18) foram escolhidos os melhores modelos que descreveram os comportamentos dos processos de adsorção. Os cálculos destes valores foram efetuados usando-se a equação 17 do erro de adsorção que compara ponto por ponto os dados experimentais com os obtidos pelos modelos de isothermas de adsorção. Neste estudo os modelos selecionados simularam os dados experimentais de adsorção na seguinte ordem de adequação de acordo com os intervalos do Fator erro em %:

- a) O modelo de Langmuir com intervalo do Fator erro de 1,02 a 1,92 %, afastando-se deste intervalo os valores de 4,49 e 14,98 % para adsorção do Zn nas amostras H1RA e H9F, respectivamente;
- b) O modelo de Sips, apresentando os menores valores do Fator erro para adsorção do Zn nas amostras H23A e H6B (erros de 3,46 e 8,81 %, respectivamente), para adsorção do Ni nas amostras H9F e H1RA (erros de 5,97 e 11,85 %, respectivamente) e para adsorção do Cu na amostra H6B (erro de 10,52 %). Nos outros processos de adsorção os valores do Fator erro encontram-se no intervalo 16,24 a 27,29 %, afastando-se deste intervalo o valor de 34,98 % verificado para adsorção do Ni na amostra H23A;
- c) O modelo de Redlich-Petersen (Fator erro = 29,57 a 33,92 %);
- d) O modelo de Toth (Fator erro = 32,63 a 34,44 %)
- e) O modelo de Tenkim (Fator erro = 27,41 a 33,75 %).

Os resultados de erros expostos acima indicam que os melhores modelos para descrever os processos de adsorção dos íons Cu, Ni e Zn nos sedimentos estudados foram os de Langmuir, adequados para sistemas homogêneos, e o modelo de Sips, que é uma combinação do modelo homogêneo de Langmuir com o modelo heterogêneo de Freundlich. Os ajustes pelo modelo de Langmuir foram obtidos na seguinte ordem, de acordo com os

valores de erros obtidos: Cu (amostra H1RA) > Zn (amostra H1RA) > Ni (amostra H9F) > Ni (amostra H6B) > Cu (amostra H6B) > Zn (amostra H6B) > Cu (amostra H23A) > Ni (amostra H1RA) > Cu (amostra H1RA) > Zn (amostra H1RA) > Zn (H9F). Em relação ao modelo de Sips os melhores ajustes com base nos valores do Fator de erro foram obtidos na seguinte ordem: Zn (amostra H23A) > Ni (amostra H9F) > Zn (amostra H6B) > Cu (amostra H6B) > Ni (amostra H1RA).

Avaliando-se a homogeneidade e heterogeneidade dos sistemas de adsorção com base nos valores de n_s de Sips verifica-se que a maior parte destes valores encontra-se no intervalo médio dos valores indicados para sistemas homogêneos (mais próximos da unidade), típicos da adsorção de íons metálicos em caulinita (Gupta & Bhattacharyya, 2008 na caulinita), e heterogêneos (mais distantes da unidade). Esta característica é compatível com as amostras estudadas, que em termos mineralógicos são sedimentos menos heterogêneos do que outros tipos, tais como, Latossolos usados na adsorção de Cd (Dias, et al. 2001) e de Nitossolos e Latossolos utilizados na adsorção do Cu e Zn (Fontes et. al, 2003).

Tabela 14 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir para os íons investigados segundo cada amostra empregada.

Amostra	Metal	q (mg/g)	kL(L/mg)	R²	F (erro) %	K_R
H1R A	Ni	165,07	0,01	0,65	1,91	0,01
	Zn	152,061	0,01	0,90	4,49	0,01
	Cu	158,74	0,05	0,66	1,92	0,01
H6 B	Ni	280,33	0,005	0,60	1,35	0,02
	Zn	98,25	0,02	0,69	1,53	0,02
	Cu	134,89	0,01	0,72	1,50	0,02
H9 F	Ni	235,18	0,008	0,72	1,17	0,01
	Zn	115,37	0,28	0,84	14,98	0,01
	Cu	282,17	0,006	0,45	1,02	0,01
H23 A	Ni	143,96	0,03	0,23	1,69	0,01
	Zn	153,06	0,02	0,83	1,15	0,01
	Cu	205,52	0,01	0,84	1,61	0,01

Fonte: Do autor.

Tabela 15 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de Toth para os íons investigados segundo cada amostra empregada.

Amostra	Metal	K_T(L/mg)	q (mg/g)	N_t	R²	F (erro) %
H1R A	Ni	0,16	30,98	0,37	0,65	34,06
	Zn	0,17	32,22	0,41	0,91	33,93
	Cu	0,23	77,94	0,61	0,68	32,63
H6 B	Ni	0,10	30,17	0,30	0,60	34,38
	Zn	0,18	31,09	0,52	0,67	33,44
	Cu	0,17	31,07	0,43	0,73	33,86
H9 F	Ni	0,11	35,45	0,28	0,76	34,36
	Zn	0,22	39,48	0,49	0,87	33,41
	Cu	0,15	35,81	0,25	0,47	34,44
H23 A	Ni	0,21	55,12	0,55	0,21	33,11
	Zn	0,19	47,75	0,49	0,87	33,49
	Cu	0,20	44,12	0,35	0,87	34,02

Fonte: Do autor.

Tabela 16 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de Sips para os íons investigados segundo cada amostra empregada.

Amostra	Metal	q (mg/g)	Ks(L/mg)	Ns	R²	F (erro) %
H1R A	Ni	144,05	0,020	0,63	0,23	11,85
	Zn	151,8	0,01	0,63	0,82	16,67
	Cu	202,62	0,10	0,73	0,84	20,91
H6 B	Ni	257,42	0,007	0,91	0,60	27,29
	Zn	97,77	0,02	0,86	0,69	8,81
	Cu	126,68	0,01	0,83	0,71	10,52
H9 F	Ni	162,00	0,01	0,86	0,65	5,97
	Zn	144,85	0,03	1,20	0,84	24,21
	Cu	254,89	0,007	0,88	0,45	19,16
H23 A	Ni	144,05	0,02	0,63	0,23	34,98
	Zn	151,8	0,01	0,63	0,82	3,46
	Cu	202,62	0,10	0,73	0,84	31,09

Fonte: Do autor.

Tabela 17 - Parâmetros dos modelos de isothermas de adsorção de Redlich-Peterson para os íons investigados segundo cada amostra empregada.

Amostra	Metal	a_{RP}	K_{RP}	B ou g	R²	F (erro) %
H1R A	Ni	0,68	6,26	0,47	0,65	32,76
	Zn	0,47	4,87	0,49	0,88	32,52
	Cu	0,19	10,81	0,77	0,59	28,01
H6 B	Ni	0,76	4,58	0,34	0,60	33,56
	Zn	0,35	4,63	0,61	0,59	31,41
	Cu	0,45	4,81	0,52	0,70	32,32
H9 F	Ni	0,57	5,75	0,44	0,76	32,88
	Zn	0,51	3,07	0,25	0,45	33,27
	Cu	0,39	5,98	0,50	0,86	31,95
H23 A	Ni	0,22	7,62	0,70	0,17	29,57
	Zn	0,25	7,09	0,67	0,83	33,92
	Cu	0,39	5,98	0,50	0,86	32,21

Fonte: Do autor.

Tabela 18 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de Temkin para os íons investigados segundo cada amostra empregada.

Amostra	Metal	A	B	R²	F (erro) %
H1R A	Ni	17,95	0,47	0,45	33,75
	Zn	17,92	0,55	0,67	33,46
	Cu	28,23	3,54	0,69	27,41
H6 B	Ni	19,63	0,42	0,34	34,04
	Zn	14,27	1,05	0,57	31,16
	Cu	16,79	0,58	0,55	32,40
H9 F	Ni	21,44	0,66	0,50	33,42
	Zn	17,60	2,04	0,79	28,58
	Cu	22,33	0,56	0,30	33,78
H23 A	Ni	23,00	1,19	0,19	32,15
	Zn	22,39	1,61	0,77	30,97
	Cu	24,20	0,68	0,65	33,56

Fonte: Do autor.

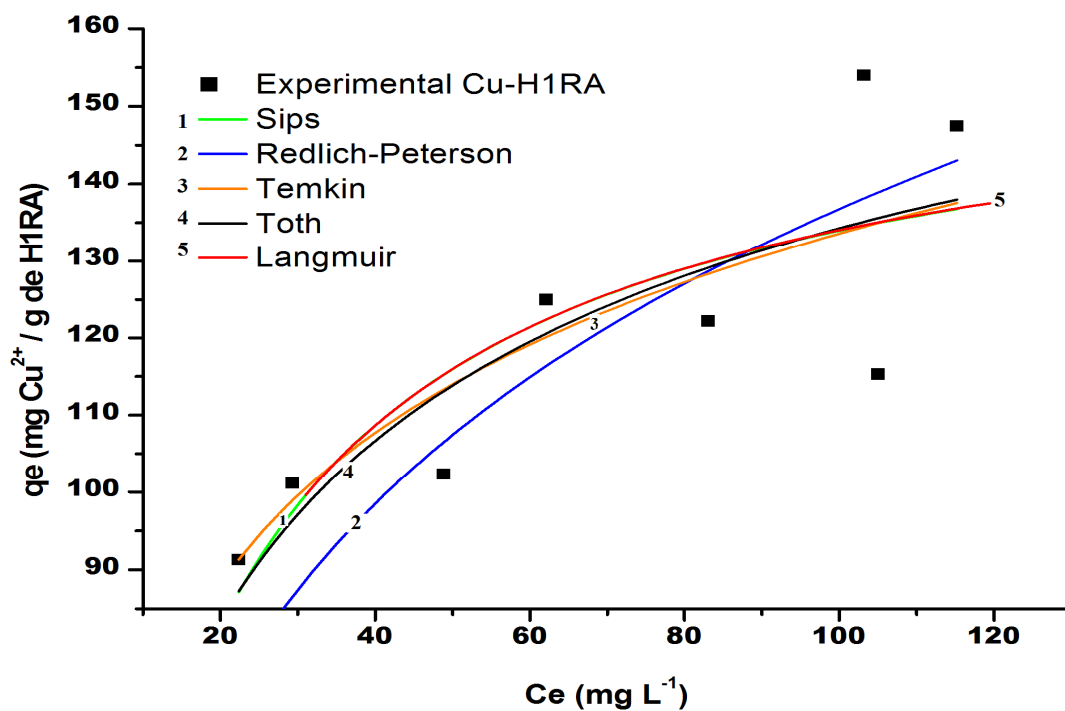


Figura 20 - Isotherma de adsorção do Cu para a amostra H1RA.

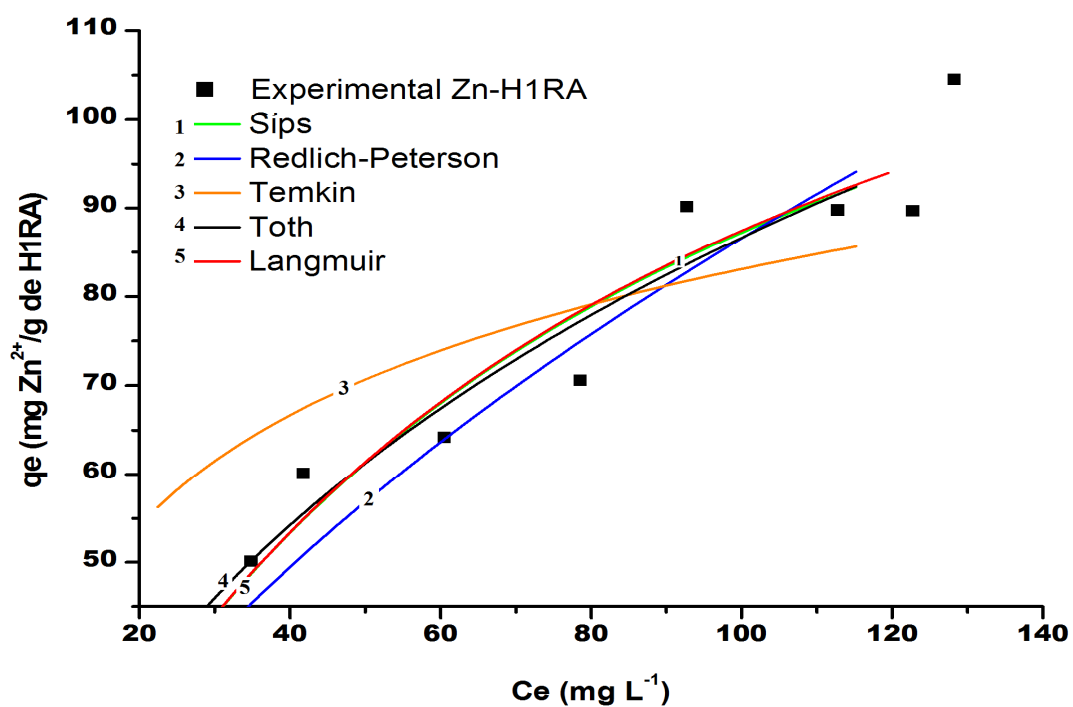


Figura 21 - Isotherma de adsorção do Zn para a amostra H1RA.

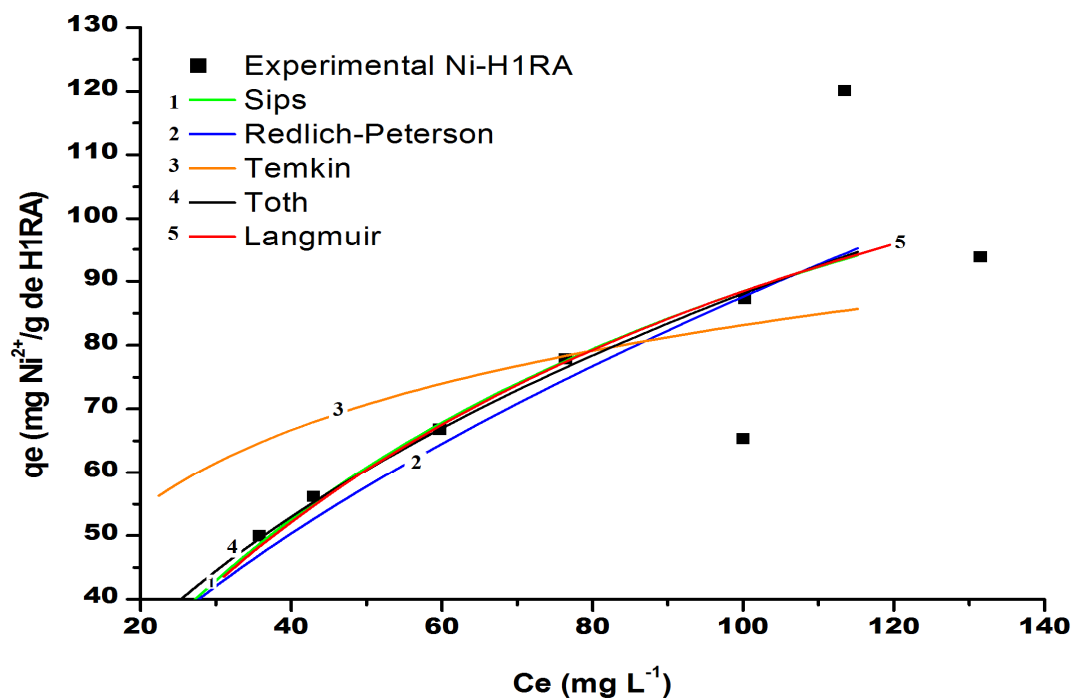


Figura 22 - Isotherma de adsorção do Ni para a amostra H1RA.

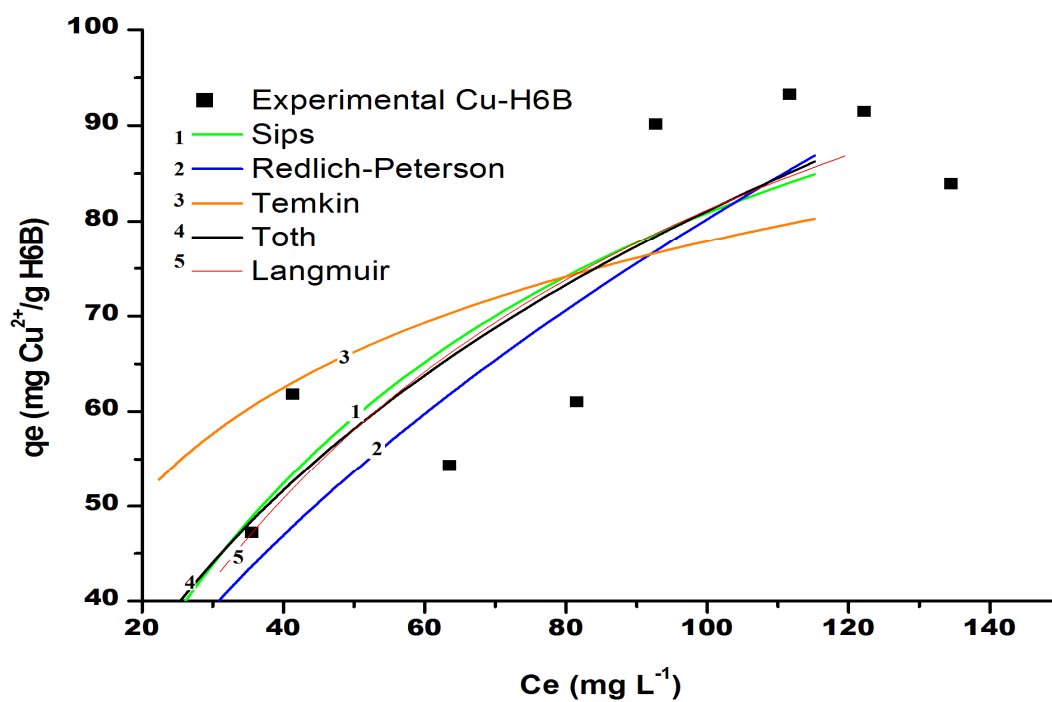


Figura 23 - Isotherma de adsorção do Cu para a amostra H6B.

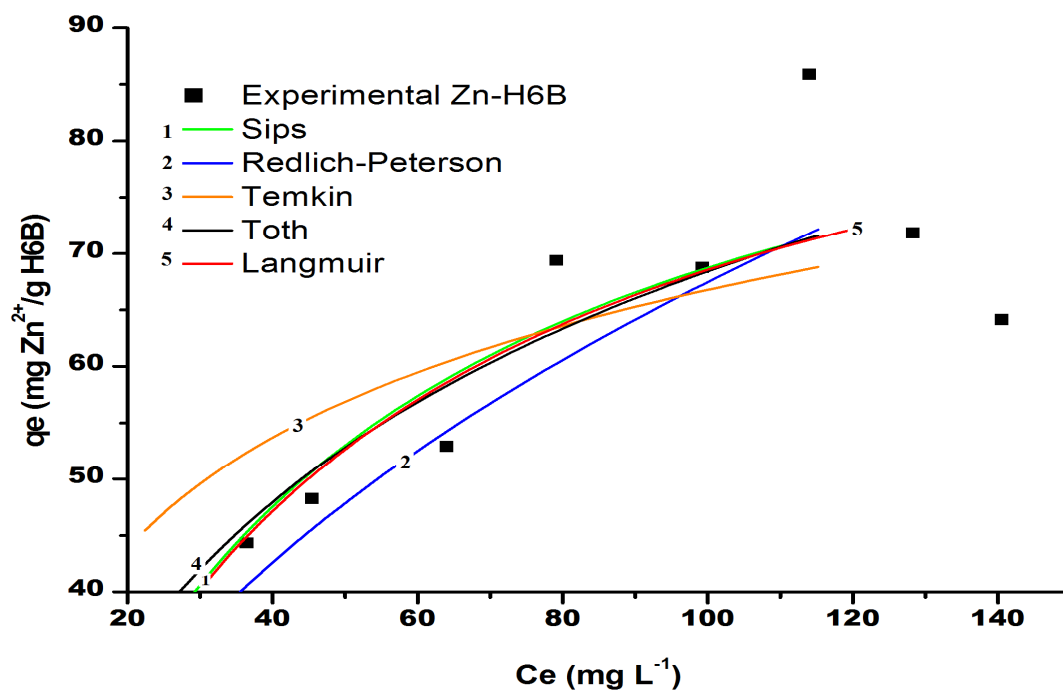


Figura 24 - Isotherma de adsorção do Zn para a amostra H6B.

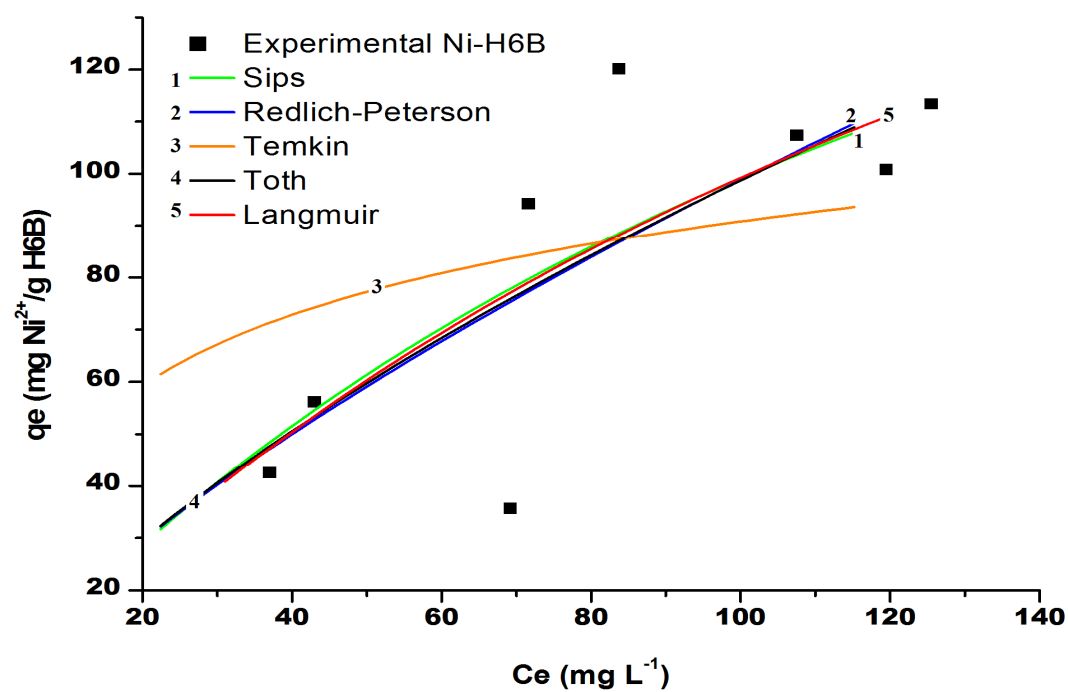


Figura 25 - Isotherma de adsorção do Ni para a amostra H6B.

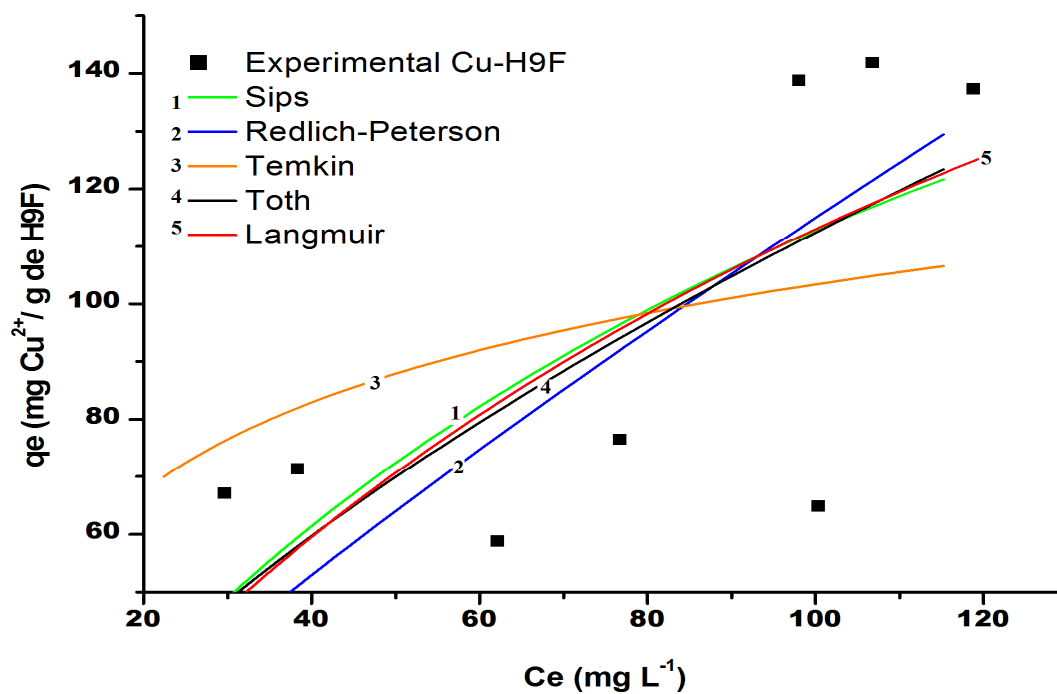


Figura 26 - Isotherma de adsorção do Cu para a amostra H9F.

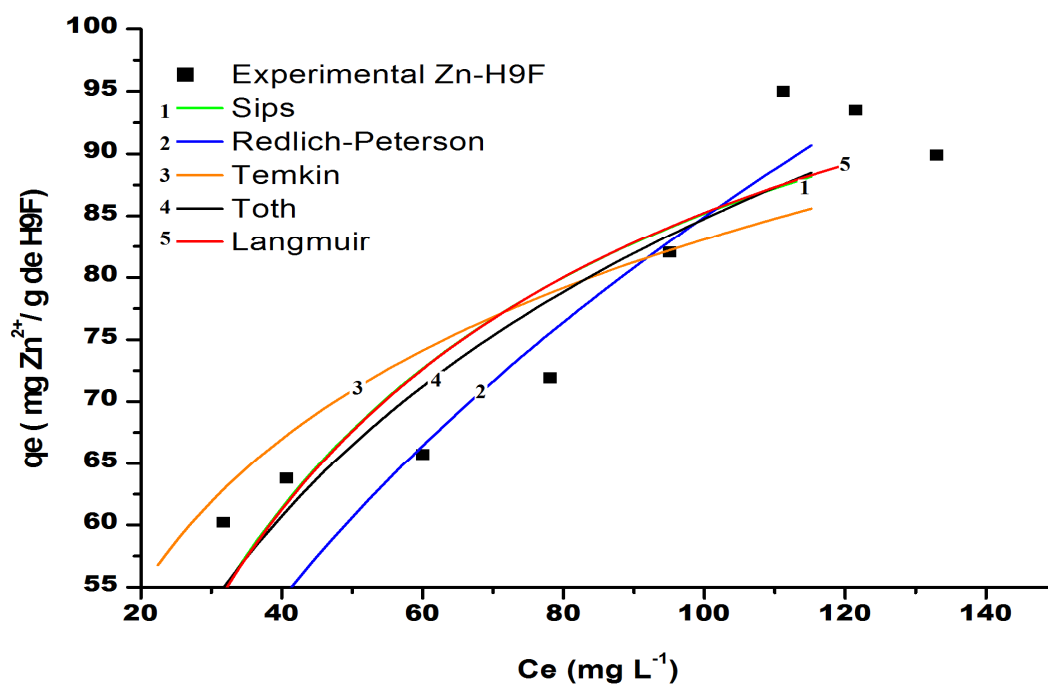


Figura 27 - Isotherma de adsorção do Zn para a amostra H9F.

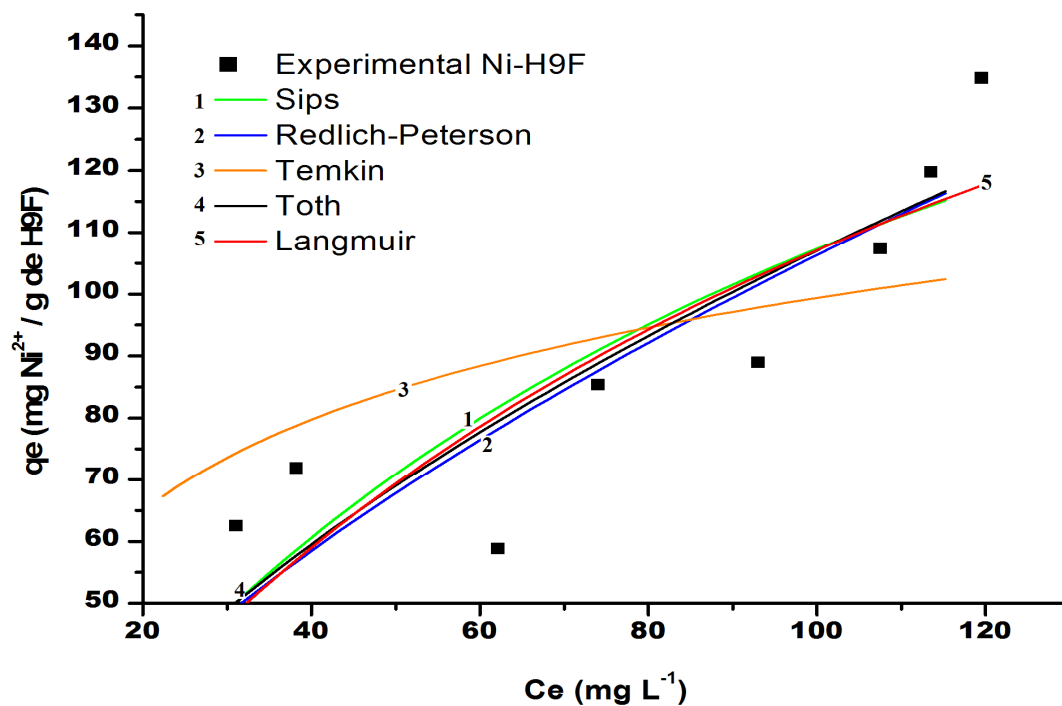


Figura 28 - Isotherma de adsorção do Ni para a amostra H9F.

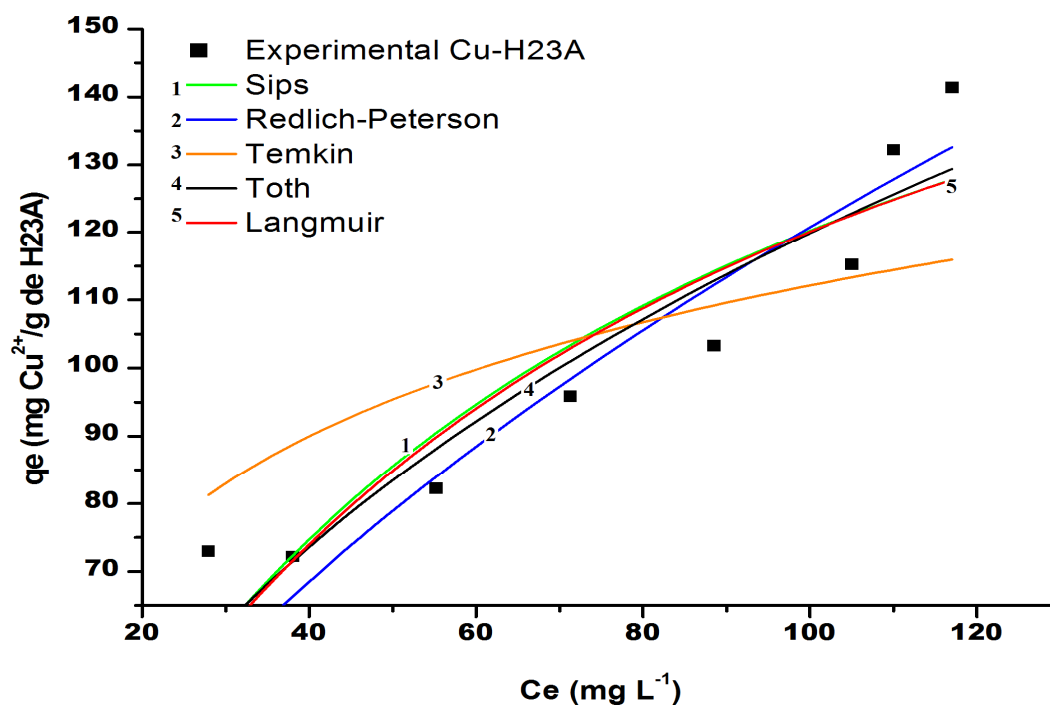


Figura 29 - Isotherma de adsorção do Cu para a amostra H23A.

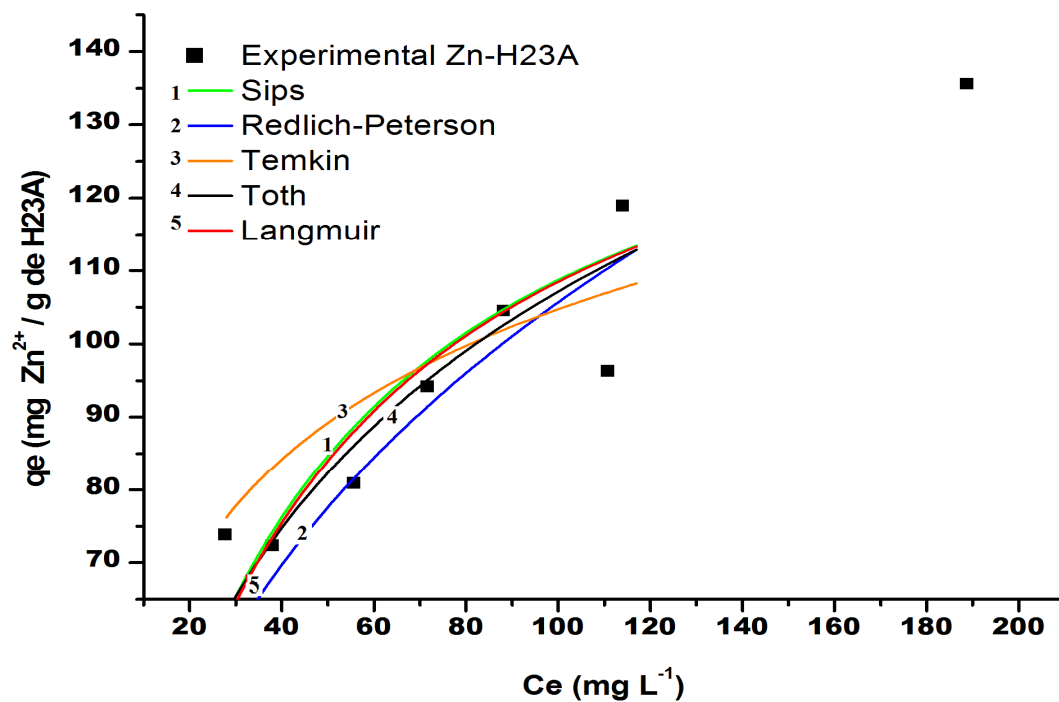


Figura 30 - Isotherma de adsorção do Zn para a amostra H23A.

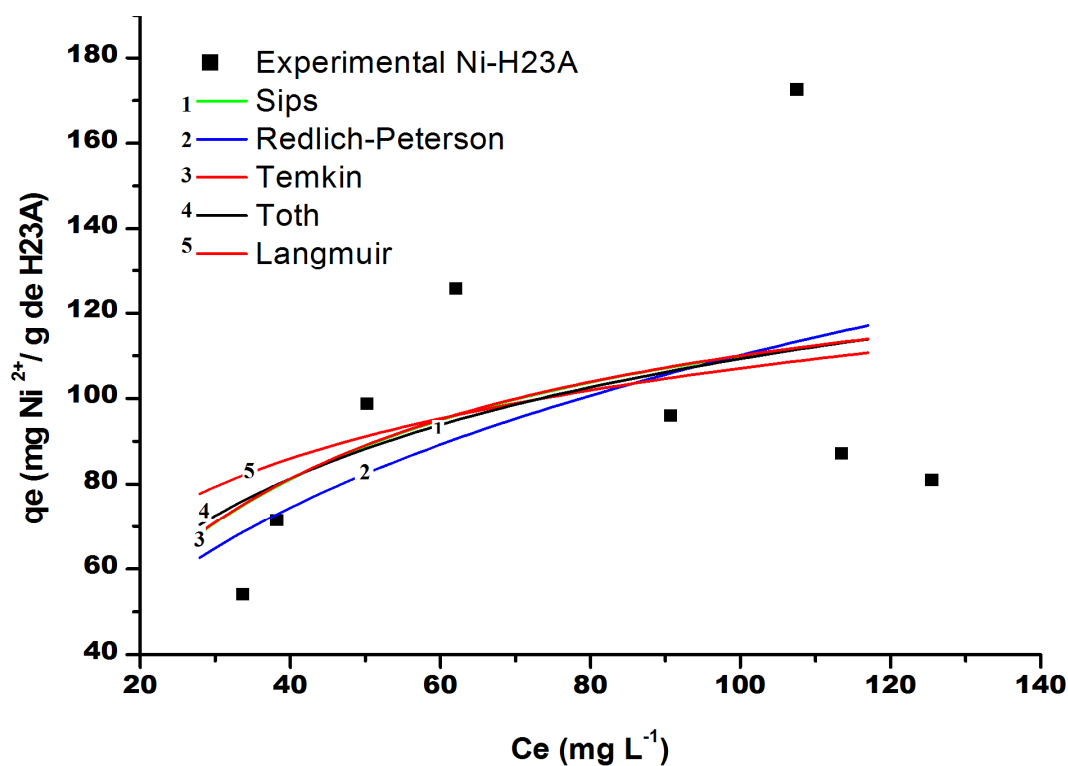


Figura 31 - Isotherma de adsorção do Ni para a amostra H23A.

5.2.4.2 Avaliações sobre as quantidades máximas adsorvidas ($Q_{\max}$) dos íons Cu, Ni e Zn nos sedimentos da Formação Solimões

Este estudo foi feito considerando-se os valores de $Q_{\max}$ do modelo de Sips, porquê os processos de adsorção apresentam características que se enquadram entre processos homogêneos e heterogêneos e devido este modelo de isoterma resultar da combinação do modelo de Langmuir aplicado à sistemas homogêneos e de Freundlich aplicado à sistemas heterogêneos e simular de forma adequada vários processos de adsorção, conforme referidos anteriormente. Os valores de $Q_{\max}$ foram avaliados em relação à capacidade de troca catiônica efetiva, ao pH, e às concentrações C_{TOTAL} de Al_2O_3 , representando especialmente os minerais de argila. Observando-se essas relações (Figuras 32 a 34) verifica-se que não são bem coerentes as correlações entre a capacidade máxima adsorvida do cobre nas amostras de sedimentos e os três atributos químicos avaliados, conforme ilustra a Figura 32. Apesar disso, observa-se nesta Figura que a amostra H6B com menores valores de $\text{CTC}_{\text{EFETIVA}}$ e C_{TOTAL} de Al_2O_3 é a que apresenta menor valor de $Q_{\max}$ de Cu e que a amostra H9F com valor intermediário de C_{TOTAL} de Al_2O_3 é a que apresenta maior valor de $Q_{\max}$ de Cu. O valor de $Q_{\max}$ de Cu em H9F não é justificado pela concentração de matéria orgânica que é praticamente equivalente à da amostra H1RA e levemente inferior as das amostras H6B e H23A. A principal diferença entre a amostra H9F e as outras amostras é que ela contém albita.

No caso da adsorção do Zn (Figura 33) verifica-se que há correlação positiva entre $Q_{\max}$ e C_{TOTAL} de Al_2O_3 , aumentando gradualmente na ordem H6B , H9F , H1RA e H23A, sugerindo que a montmorilonita presente em concentrações elevadas nas amostras H1RA e H23A é o adsorvente principal na retenção do Zn nestas amostras. Na adsorção do Ni (Figura 34) observa-se que os três atributos químicos avaliados em relação à $Q_{\max}$ apresentam-se nas amostras analisadas correlações inversas às verificadas para adsorção do Zn.

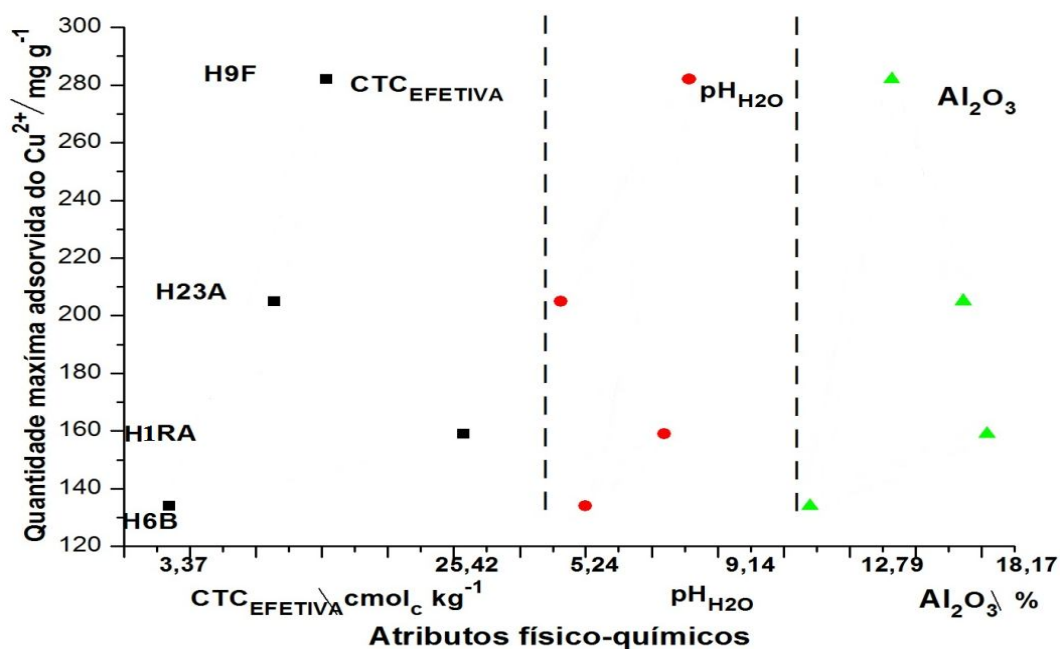


Figura 32 - Avaliação da quantidade máxima de Cu adsorvida em relação à capacidade de troca iônica efetiva (CTC_{EFETIVA}), ao pH_{H2O} e às concentrações de Al₂O₃.

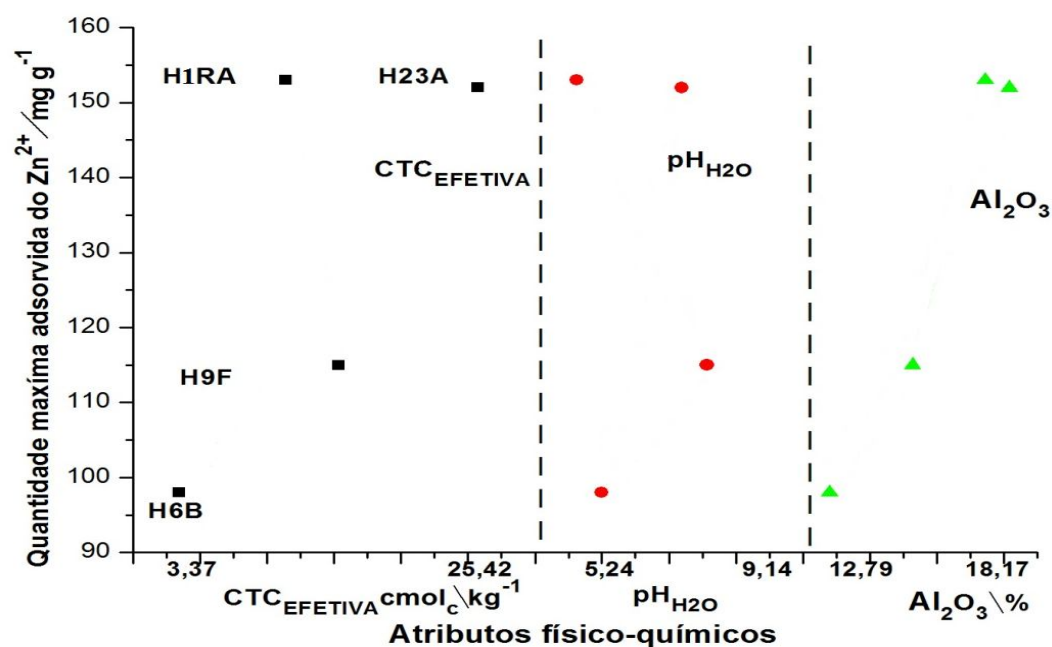


Figura 33 - Avaliação da quantidade máxima de Zn adsorvida em relação à capacidade de troca iônica efetiva (CTC_{EFETIVA}), ao pH_{H2O} e às concentrações de Al₂O₃.

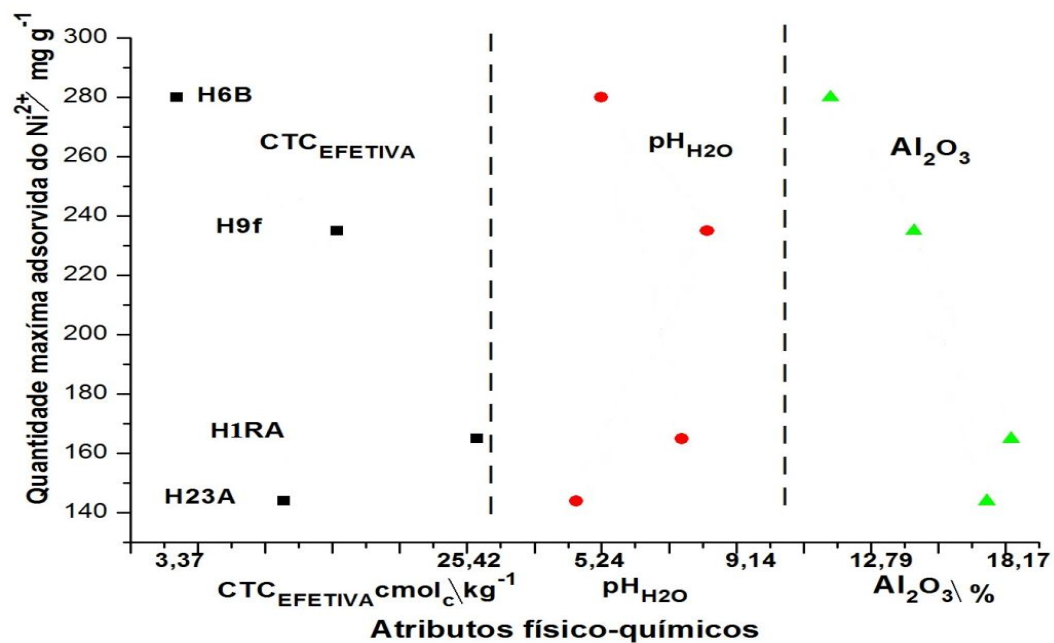


Figura 34 - Avaliação da quantidade máxima de Ni adsorvida em relação à capacidade de troca iônica efetiva (CTC_{EFETIVA}), ao pH_{H2O} e às concentrações de Al_2O_3 .

6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

No estudo da termodinâmica de adsorção os valores dos coeficientes de separação (K_R) e os de variação de energia livre de Gibbs (ΔG) obtidos para os processos de adsorção realizados na temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ e nos intervalos de concentrações dos íons metálicos encontram-se indicados na Tabela 19. Os valores de K_R são menores que a unidade e o ΔG são negativos e maiores do que $20 \text{ KJ. mol.K}^{-1}$, indicando que os processos de adsorção são favoráveis, espontâneos e que a adsorção é química.

Segundo Rubio (2003) a adsorção química envolve a acumulação de substâncias em uma superfície ou interface de grande área específica, bem como a afinidade física entre o adsorbato e a superfície do material, ou seja, é um fenômeno de interface onde as moléculas de uma fase fluida, gasosa ou líquida, tendem a aderir a uma superfície sólida. Calculando-se o valor da energia livre de Gibbs, identifica-se o processo de adsorção estudado (adsorção química ou física). No experimento realizado os valores de ΔG são maiores que 20 kJ , indicando portando uma adsorção química.

Tabela 19 - Valores dos coeficientes de separação (K_R) a energia livre de Gibbs (ΔG) e os tipos de adsorção.

Amostra	Metal	K_R	ΔG	ADSORÇÃO
H1R A	Ni	0,01	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 35,8 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO
	Zn	0,01	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 35,1 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO
	Cu	0,01	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 31,6 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO
H6 B	Ni	0,02	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 37,8 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO
	Zn	0,02	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 33,8 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO
	Cu	0,02	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 34,9 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO
H9 F	Ni	0,01	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 36,6 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO
	Zn	0,01	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 33,2 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO
	Cu	0,01	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 33,2 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO
H23 A	Ni	0,01	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 33,2 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO
	Zn	0,01	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 33,6 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO
	Cu	0,01	(-) Processo Espontâneo	(experimental= - 35,0 KJ. MOL.K ⁻¹) (>20) QUIMIOSSORÇÃO

Fonte: Do autor.

7 CONCLUSÕES

Em quatro amostras de sedimento investigadas da Formação Solimões (H1RA, H6B, H9F e H23A) foram identificados como minerais principais o quartzo, esmectita, mica, caulinita e interestratificado previamente apontado como clorita-vermiculita, esmectita-illita ou mica-clorita. Outros minerais foram identificados nas amostras foram o gipso em H1RA, microclínio em H6B e albita e microclínio em H9F. Na amostra H23A foi determinado a partir da reflexão 060 que o mineral de argila do grupo da esmectita é a montmorilonita.

Os parâmetros de fertilidade obtidos indicaram que os sedimentos apresentam cargas negativas ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 5,24$ a $8,36$; $\text{pH}_{\text{KCl}} = 3,16$ a $7,02$), elevada capacidade de troca catiônica ($\text{CTC}_{\text{efetiva}} = 3,37$ a $25,42 \text{ Cmol}_c/\text{Kg}$), os sedimentos são eutróficos, ou seja, têm alta fertilidade ($\%V$ saturação por bases = $83,08$ a $97,63$; saturação $\%Ca = 4,28$ a $69,21$; saturação $\%Mg = 11,32$ a $76,42$; saturação $\%K = 2,32$ a $17,32$; $\text{Cu}_{\text{disponível}} = 94$ a 148 mg/L ; $\text{Ni}_{\text{disponível}} = 99$ a 154 mg/L ; $\text{Zn}_{\text{disponível}} = 6$ a 33 mg/L).

Na adsorção dos íons cobre, zinco e níquel na amostra H23A, que contém quartzo, montmorilonita (predominante) e caulinita (baixa intensidade dos picos de DRX), a adsorção ocorre em baixos valores de pH ($2,6$ a $3,2$) e as quantidades adsorvidas dos íons nesta amostra com esta faixa de pH são mais elevadas do que para as outras amostras.

Os melhores modelos para descrever os processos de adsorção dos íons cobre, zinco e níquel nos sedimentos estudados foram os de Langmuir e Sips. Não seria esperado que o modelo de Langmuir fosse adequado para descrever a adsorção de cátions nas amostras estudadas porque em solos e/ou sedimentos geralmente as superfícies dos sítios de adsorção não são homogêneas, ou seja, há interação entre elas. No caso dos sedimentos da Formação Solimões os adsorventes predominantes são minerais de argila e as interações entre os seus sítios adsorventes devem ser inferior as verificadas em outros tipos de sedimentos; que além de minerais de argila contém gibsitita e goethita.

Na avaliação sobre a homogeneidade e heterogeneidade dos sistemas de adsorção, com base nos valores de n_s de Sips, foi verificado que a maior parte destes valores encontra-se entre os indicados para sistemas homogêneos e heterogêneos.

Os dados de equilíbrio e termodinâmico dos processos de interação simultânea entre estes íons e os minerais adsorventes indicaram que os processos são favoráveis, espontâneos, a adsorção é específica (quimiossorção) com formação de complexos de esfera interna.

REFERÊNCIAS

- AGEOPAM. 2006. Projeto Afinidades Geoquímicas entre Terra Firme, Planície de Inundação Holocênica e Atual na Amazônia. Belém do Pará (Relatório Final)
- Aguiar, M.R.M.P. & Novaes, A.C. 2002. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, **25**:1145-1154.
- Ajmal, M.; Rao, R. A. K.; Ahmad, R.; Ahmad, J.; Rao, L. A. K. 2001. Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, **87**, 127-137.
- Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. A. M.; Tutunji, M. F. 2001. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite, *Water Res.*, **35** (15), 3724-3728.
- Almeida de Paula, A.J.; Krügel, M.; Miranda, J.P.; Rossi, L.F.S.. Neto, P. R. da C. 2011. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. *Química Nova*, **34**: 91-95.
- Almeida, H.D. 2005. *Mineralogia, Geoquímica, Fertilidade e origem dos sedimentos de praia (barra em pontal) das bacias dos rios Purus e Juruá no estado do Acre*. Universidade Federal do Pará, 172 p. Dissertação (mestrado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém.
- Allen, S. J.; Gan, Q.; Matthews, R.; Johnson, P. A. 2003. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*. **88**, 143-152.
- Alloway, B.J. 2004. Zinc in soils and crop nutrition. Disponível em <<http://www.zinccrops.org>> Acesso em 2 fev 2011.
- Alvarenga, W.F. 2007. *Produção de carvão ativado a partir da palha de milho e sua aplicação na adsorção de metais de transição*. Dissertação (mestrado) 96 p. Universidade Federal de São João Del Rei, São João Del Rei.
- Araújo, W. S.; Amaral Sobrinho, N. M. B. 2000. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. *Floresta e Ambiente*, **7**, (1), 167-180.
- Atkins Pw. 2004. *Físico-Química 3*. Rio de Janeiro: LTC, 300 p.
- Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. 2006. (Eds.). *Handbook of Clay Science*, Elsevier: Amsterdam.
- Bohn H.C.; Mcneal, B.C.; O'Connoer, G.A. 1979. *Soil Chemistry*. New York. John Wiley. Um sistema de permeametros para ensaios de transporte de contaminantes em laboratório. *Rev. Solos e Rochas*. **20** (3). 191-207. São Paulo.

- Bonomo, R. C. F. 2005. *Termodinâmica, modelagem e simulação do processo de adsorção e dessorção de BSA e β -Lactoglobulina em cromatografia de interação hidrofóbica*. Tese (Doutorado). 117 p. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- Brigatti, M. F. 1983. Relationship between composition and structure in Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, **18** 177-186.
- Brigatti, M. F.; Campana, G.; Medici, L.; Poppi, L. 1996. The influence of layer charge on Zn^{2+} and Pb^{2+} sorption by smectites *Clay Minerals*, **31**, 477-483.
- Brown G. And Brindley, G. W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In G. W. Brindley and G. Brown, (Eds.) 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, 305-359 pp. *Mineralogical Society*, London.
- Butcher J. N., Dahlstrom, W. G., Graham, J. R., Tellegen, A, & Kaemmer, B. 1989. The Minnesota Multiphasic Personality Inventory-2 (MMPI-2): *Manual for administration and scoring*. University of Minnesota Press: Minneapolis, MN.
- Camargo O.A, Moniz A.C., Jorge J.A., Valadares J. M. 1986. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do instituto Agrônomo de Campinas. Campinas, IAC. Boletim Técnico, 106, 94 p.
- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) Disponível em <<http://www.capes.gov.br/servicos/sala-de-imprensa/36-noticias/1990>> Acesso em agosto 2011.
- Cestari, A. R.; Barreto, L. S.; Santos, E. B.; Vieira, E. F. S. 2009. Caracterização de escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu (II) de meio aquoso. *Química Nova*, **32**, 134-138.
- Chagas A. P. 1999. *Termodinâmica química*, Campinas, SP, Editora da Unicamp.
- Coles, C. A. E Yong, R. N. 2002. Aspects of Kaolinite Characterization and Retention of Pb and Cd. *Applied Clay Science* **22**: 39-45
- Costa M. L., Costa W. A. M., Santos A. J. M. 1989. Exploração Geoquímica para fosfatos no Estado do Acre. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, Rio de Janeiro. *Anais: SBGQ*. 1, p. 29-37.
- Crispim, S. C. L. 2009. *Remoção de Cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais*. Tese (doutorado). 136 p. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- Cunha G. A. P., Matos A. P., Cabral J. R. S., Souza L. F. S., Sanches N. F., Reinhardt D. H. 1994. Abacaxi para exportação: aspectos técnicos da produção. Brasília: MAARA - Embrapa/SPI. Série Publicações técnicas FrupeX, 11 p.
- Cussler E.L. 1997. *Difussion, mass transfer in fluid systems*. New York – USA: 2ª ed. Cambridge University Press.

- Dias N.M.P., Alleoni L.R.F., Casagrande J.C., Camargo O.A. 2001. Isotermas e adsorção de cádmio em solos ácidos. *Rev. Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, 5 (2), 229- 234.
- Echeverría, J.C.; Morera, M.T.; Mazkiarán, C. & Garrido, J.J. 1998. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environ. Poll.*, 101:275-284
- Farias E. F. 2005. *Síntese e aplicação do polihidroxidação de alumínio*. Dissertação (mestrado em Curso de Pós-graduação em Química). 89 p. Universidade Federal do Pará, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.
- Faust S.d., Aly OM. 1987. Adsorption processes for water treatment, Stoneham MA: Butterworth Publishers, EUA
- Febrianto, J.; Kosasiha, A. N.; Sunarsob, J; Jua, Y. -H.; Indraswati, N.; Ismadjia, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 616 - 645.
- Fontes, M.P.F. & Gomes, P.C. 2003. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Appl. Geochem.* 18: 795-804,
- Fontes, M.P.F.; Matos, A.T.; Costa, L.M. & Neves, J.C.L. 2000. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 31: 2940 - 958.
- Franzinelli, E., Potter, P.E. 1985. Areias recentes dos rios da Bacia Amazônica: composições petrográfica, textural e química. *Rev. Brasileira de Geociências*, 15 (3): 213 - 220.
- Garcia-Miragaya, J.; Page, A.L. 1976. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Science Society of American Journal*, 40, (2), 658-663.
- Gaudette, H. E.; Flight, W. R.; Toner, L.; Folger, D. W. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44, 249 - 253.
- Giles, C.H.; Smith, D. & Huitson, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interf. Sci.*, 47: 755 – 765.
- Goldberg, S.; Johnston, C.T. 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy and surface complexation modelling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234, (1), 204 – 216.
- Guggenberger, G. & Kaiser, K. 2003. Dissolved organic matter in soil: Challenging the paradigm of sportive preservation. *Geoderma*, 113: 293 - 310.
- Guilarduci, V. V. S.; Mesquita, J. P.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. F. 2006. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, **29**, (6), 1226 - 1232.

- Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G. 2005. Interaction of metal ions with clays: 1. case study with Pb (II). *Applied clay science*, 30, 199 - 208.
- Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management* 87) 46 - 58.
- Haan, F.A.M.; Zwerman, P.J. 1981. Soil Pollution. In: Bolt, G.H.; Bruggenwer, M.G.M. (Ed.). Soil chemistry - A basic elements. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company,
- Hanna R. A.; Lage M.; Santos P. S.; Coelho A.C.V. 2006. Pilarização de Bentonitas Visando Seu uso em Adsorção e Catálise. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 2331 - 2338, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- Harter, R.D. 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47 (1): 47- 51.
- Heidmann I.; Christl Leu, C., Kretzschmar R. 2005. Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: *Journal of Colloid and Interface Science* 282 270 - 282 experiments and modeling
- Homann, P.S.; Zasoski, R.J. 1987. Solution composition effects on cadmium sorption by forest soil profiles. *Journal of Environmental Quality*, 16, (2), 429 – 433.
- Hoog, D.S.; McLaren, R.G.; Swift, R.S. 1993. Desorption of copper from New Zealand soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57(3): 361 - 366.
- Hsu, P. H. 1989. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In *Minerals in Soil Environments*; Dixon, J.B.; Weed, B., Ed., Book 1; SSSA Madison,
- Hyun, S. P.; Cho, Y. H.; Kim, S. J.; Hahn, P. S.; J. Cu(II) Sorption Mechanism on Montmorillonite: An Electron Paramagnetic Resonance Study. *Colloid Interface Sci.* 2000, 222 (2) 254- 261.
- Ikhsan J., B.B. Johnson, J.D. Wells, J. A. 1999. Comparative Study of the Adsorption of Transition Metals on Kaolinite. *Colloid Interface Sci.* 217 403 - 410.
- Jordão, C. P.; Alves, N. M.; Pereira, J. L.; Bellato, C. R.; Alvarez, V. H. 2000. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico. *Química Nova*, 23, (1) 5 - 11.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias H. 1992. Trace elements in soils and plant. London: CRC Press.
- Kalbitz, K.; Solinger, S.; Park, J.H.; Michalzik, B. & Matzner, E. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Sci.*, 165: 277 - 304.
- Kalliola, R.; Linna, A.; Puhakka, M.; Salo, J.; Rasanen, M. 1993. Mineral nutrients in fluvial sediments. *Catena*, 20: 333 - 349.

- Lackovic, K.; Wells, J. D.; Jonhson, B. B.; Angove, M. J. 2002. Modeling the Adsorption of Cd (II) onto Kaolinite and Muloorina Illite in the Presence of Citric Acid. *Journal of Colloid and Interface Science* 22: 39 - 45.
- Le Tertre, A., A. Lefranc, D. Eilstein, C. Declercq, S. Medina, M. Blanchard, Et Al. 2006. "Impact of the 2003 heatwave on all-cause mortality in 9 French cities." *Epidemiology* 17: 75 - 79.
- Manning, B.A.; Goldberg, S. 1997. Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science & Technology*, 31, (7), 2005 – 2011.
- Matos, A.T.; Fontes, M.P.F.; Jordão, C.P.; Costa, L.M. 1996. Mobilidade e formas de retenção de metais de transição em latossolo vermelho-amarelo. *Rev. Brasil. Ciênc. Solo* 20 (2): 379 - 38.
- Mcbride, M.B. 1994. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press. 406p.
- Mcbride, M.B.; Sauvé, S.; Hendershot, W. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 48 (2): 379 - 386.
- Mcbride, M. B.; Cherney, J. 2004. Molybdenum, sulfur and other trace elements in farm soils and forages after sewage sludge application. *Communications in Soil Science and Plant Analysis, Philadelphia*, 35, (3-4), 517 - 535.
- Mccabe W. L.; Smith, J. C.; Harrott, P. 2001. Unit Operations of Chemical Engineering, 6a ed., Editora McGraw-Hill, , 1114 p.
- Mehlich, A. 1948. Determination of cation and anion exchange properties of soils. *Soil Science*, **66**: 429 – 445.
- Mellis, E.V.; Cruz, M.C.P.; Casagrande, J.C. 2004. Nickel adsoption by soils in relation to pH, organic matter and iron oxides. *Scientia Agricola*, Piracicaba, 61, (2), 190 – 195.
- Mello, J. M. M. 2007. *Biodegradação dos Compostos BTEX em um Reator com Biofilme*. 141p. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Mier, M.V.; Callejas, R.L.; Gehr, R.; Cisneros, B.E.J.; Alvarez, P.J.J. 2001. Heavy metal removal with Mexican clinoptolite: multi-component ionic exchange, *Wat. Res.* 35, 373-378
- Mignoni M. L.; Detoni C.; Pergher S. B. C. 2007. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. *Química Nova* **30** (1) São Paulo.
- Moore, D.M., Reynolds, Jr. R. C. 1989. *X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals*. Oxford : Oxford University Press, 332 p.

- Morales A. M.; Angélica F. D.; Varajão. C.; Gonçalves M. A. Stachissini A. S. 2009..Argilas Bentoníticas da Península de Santa Elena, Equador: Pilarização, Ativação Ácida e seu uso como descolorante de Óleo de Soja. *Química. Nova*, **32**, (9), 2287 – 2293.
- Naidu, R.; Bolan, N.S.; Kookana, R.S.; Tiller, K.G. 1994 . Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science*, 45, (4), 419 - 429.
- Nascimento, C. W. A.; Fontes, R. L. F. 2004. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28 (6): 965 - 971.
- Naseem, R.; Tahir, S. S. 2001. Removal of Pb(II) from Aqueous/Acidic Solutions by using Bentonite as an Adsorbent. *Water Res.* 35 (16), 3982 - 3986.
- Oliveira, F.C.; Mattiazzo, M.E. 2001.Mobilidade de metais de transição em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, 58, (4), 807 - 812.
- Oliveira, F.C.; Mattiazzo, M.E.; Marciano, C.R.; Abreu Junior, C.H. 2002.Movimentação de metais de transição em Latossolo adubado com composto de lixo urbano. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília,37, (12), 1787 - 1793.
- Petruzzelli, G.; Guidi, G.; Lubrano, L. 1985. Ionic strength effects on heavy metal adsorption by soils. *Communicstions in Soil Science and Plant Analysis*, 16, 971 - 986.
- Pombo, L.C.A.; Klamt, E. 1986. Adsorção de zinco e cobre de dois solos do Estado do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 10, 191 - 194.
- Raij, B. V. 1981. Avaliação da fertilidade do solo. Instituto da Potassa & Fosfato. Piracicaba. 142p.
- Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A. 2004. Introdução à química ambiental. *Bookman*. Porto Alegre. 154p.
- Rodrigues, J. R.; Guarino, A. W. S.; Aguiar, M. R. M. P.; 2001. *Resumos da 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil.
- Rossetto, E.; Beraldin, R.; Penha, F. G.; Sibeles, B. C.; Pergher, S.B.C. 2009. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorvente *Química. Nova*, **32** (8): 2064 - 2067.
- Rubio, J. Pesquisa gaúcha desenvolve adsorvente natural de óleos. *Química e Derivados* Edição 411. Disponível: <<http://www.quimica.com.br/atualidades>>.Acesso: 31 de out 2010.
- Schneider, E. L. 2008. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. 2008. 116 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

- Schnitzer, M. 1969. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound, and inorganic constituents. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 33 (1): 75 – 81.
- Schroth, B.K., Sposito, G., 1998. Effect of landfill leachate organic acids on trace metal adsorption by kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1404 -1408.
- Selim, H. M. 1992. Modelling the transport and retention of inorganics in soils. *Advances in Agronomy*, 47, 331 - 384.
- Silva, T. da L. 2008. *Sorção de Ni e azul de metileno em esmectita do Rio Branco- Acre sob tratamento com cátion orgânico*. 144 p. Dissertação (mestrado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Para, Centro de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém.
- Silveira, M. L. A.; Alleoni, L. R. F. 2003. Copper adsorption in tropical oxisols. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 46, (4), 529 - 536.
- Sodré, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S. 2001. Utilização de modelos físicos-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, 24, (3), 324 – 330.
- Soil Survey Staff. 2004. Soil survey laboratory methods manual. Version No. 2.0. USDA-NRCS. Soil Survey Investigations Report No. 42. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office.
- Sparks, D. L. 1995. Sorption phenomena on soils. In: Sparks, D. L. (ed.). *Environmental soil chemistry*. San Diego: John Wiley, 99 - 139,
- Sposito, G. 1989. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 234p.
- SPECIESLINK. *Localização geográfica*. Disponível <<http://splink.cria.org.br/conversor>> Acesso junho de 2011.
- Temminghoff, E.J.M.; Van Der Zee, S.E.A.T.M.; De Haan, F.A.M. 1997. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 31(4)1109 – 1115.
- Tomé Jr., J. B. 1997. Manual para interpretação de análise de solo. Guaíba/RS: Agropecuária. 247p.
- Uren, N.C. 1992. Forms, reações e disponibilidade de níquel em solos. *Avanços em Agronomia*, 48, 141 - 203.
- Van Ranst, E., Shamshuddin, J., Baert, G., Dzwowa, P.K. 1998. Charge characteristics in relation to free iron and organic matter of soils from Bambouto mountains, Western Cameroon. *Eur. J. Soil Sci.* 49: 243-252.
- Vasconcelos. H.L.; Luchese, E.B.; Lenzi, E. 1997. Estudo da fitodisponibilidade do cobre em alguns solos do estado do Paraná. *Arq. Biol. Tecnol.*, 40 (3): 580 - 585.

- Vengris T., Binkiene R. and Sveikauskaite A. 2001. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 183-190.
- Wang, J.J; Harrell, D.L. 2005. Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate and chloride anions on zinc sorption and lability in selected acid and calcareous soils. *Soil Science Society America Journal*, Madison, 69, (4), 1036 - 1046.
- Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59 (7): 217 - 232.
- Westman, C. J. 1981. Fertility of surface peat in relation to the site type and potential stand growth. *Acta Forestalia Fennica* 172. 77 p.- & Laiho, R. 2003. Nutrient dynamics of peatland forests after water-level drawdown. *Biogeochemistry* 63: 269–298.
- Wu, Z.; Gu, Z.; Wang, X.; Evans, L.; Guo, H. 2003. Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid. *Environmental Pollution*, 121,(3), 469 - 475,
- Yavuz, O.; Cam, M.; Bukan, N.; Guven, A.; Silan, F. 2003. Protective effect of melatonin on beta-cell damage in streptozotocin- induced diabetes in rats. *Acta Histochem* (6), 105: 261 - 266.