



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO 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<sup>a</sup> 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 22° 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**

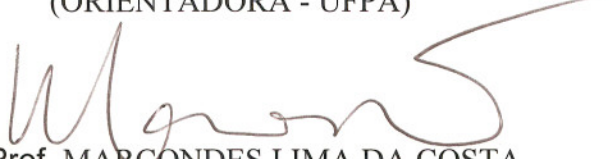
**VIVIAN MARIANA MIRANDA CARDOSO**

**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.<sup>a</sup> VANDA PORPINO LEMOS  
(ORIENTADORA - UFPA)

  
Prof. MARCONDES LIMA DA COSTA  
(MEMBRO - UFPA)

  
Prof.<sup>a</sup> 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.<sup>a</sup> 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  $550^\circ\text{C}$  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  $\text{SiO}_2$ , 15,91% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5,84 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,21 % de  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,34 %, de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,26 % de  $\text{MgO}$ , 0,86% de  $\text{CaO}$  e 0,86 % de  $\text{TiO}_2$ . 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  $25,42$   $\text{Cmol}/\text{Kg}$ ; % 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  $\text{mg}/\text{g}$ ) 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  $14\text{Å}$  (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  $550^\circ\text{C}$  ( $2\theta = 3-35^\circ$ ) 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%  $\text{SiO}_2$ , 15.91%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5.84% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.21%  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.34% of  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1.26%  $\text{MgO}$ , 0.86%  $\text{CaO}$  and 0.86%  $\text{TiO}_2$ . The following ranges were obtained for the parameters of fertility:  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 5.24$  to  $8.36$ ;  $\text{pH}_{\text{KCl}} = 3.16$  to  $7.02$ ;  $\text{CT}_{\text{Cefetiva}} = 3.37$  to  $25.42$   $\text{cmol c / kg}$ ; % 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.