

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

Sorção de cobre e zinco em pó-de-metabasalto e em argilominerais de referência

Luana Dalacorte

Passo Fundo
2017

Luana Dalacorte

Sorção de cobre e zinco em pó-de-metabasalto e em argilominerais de referência

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Passo Fundo, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Agronomia.

Orientador:
Edson Campanhola Bortoluzzi

Passo Fundo

2017

CIP – Catalogação na Publicação

D136s Dalacorte, Luana

Sorção de cobre e zinco em pó-de-metabasalto e em argilominerais de referência / Luana Dalacorte. – 2017.
[69] f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi.
Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de Passo Fundo, 2017.

1. Solos - Adsorção. 2. Solos - Descontaminação. 3. Mineralogia. 4. Basalto. 5. Solos - Poluição. I. Bortoluzzi, Edson Campanhola, orientador. II. Título.

CDU: 631.4

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação.

"SORÇÃO DE COBRE E ZINCO EM PÓ-DE-METABASALTO E EM ARGILOMINERAIS DE REFERÊNCIA"

Elaborada por
Luana Dalacorte

Como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em
Agronomia – Produção e Proteção de Plantas

Aprovada em: 06/04/2017
Pela Comissão Examinadora


Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi
Presidente da Comissão Examinadora
Orientador


Dra. Eunice Oliveira Calvete
Coord. Prog. Pós-Graduação em Agronomia


Dr. Pedro Alexandre Varella Escosteguy
FAMV


Dr. Hélio Carlos Rocha
Diretor FAMV


Dr. Jaime Antonio de Almeida
UDESC

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, que me ensinaram o valor da honestidade e da família!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pela sabedoria. Agradeço ao meu pai Luiz e minha mãe Ivanete que são meus exemplos de vida, amor e dedicação, que não mediram esforços para que eu pudesse chegar até aqui. A eles meu obrigada! Agradeço as minhas irmãs Rafaela e Tatiana pela ajuda, conselhos e principalmente pelo apoio em todas as horas. Ao Euder obrigada pela paciência, compreensão nos momentos que estive ausente, e principalmente pelo apoio desde que o conheci. Agradeço aos meus amigos (as), em especial a amiga e colega Nêmorah a qual estive muito presente nesta fase, sua amizade é de grande valia. Agradeço ao meu orientador Edson Campanhola Bortoluzzi, pelos ensinamentos, lições e conselhos que os levarei para a vida toda, obrigada pela amizade e oportunidade de fazer parte de sua equipe. Aos meus orientadores de graduação Claudia Petry e Alexandre Nienow pelo conhecimento e incentivo a pesquisa científica. Agradeço aos colegas e amigos de pós-graduação Jackson, Maurício, Adriano e Daiana, aos estagiários e bolsistas de iniciação científica Vanei, Glaucia, Tainá, Tatiane e Jonatan que colaboraram no desenvolvimento do meu trabalho e que deixaram meus dias no Laboratório de Uso e Manejo do Território e Recursos Naturais – UPF mais alegres, obrigada pelas boas conversas, pelos cafés e mates e principalmente pelas gargalhadas. À CAPES pelo apoio financeiro. Todos colaboraram para que este resultado pudesse ocorrer. A vocês meu especial OBRIGADA!

EPIGRAFE

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

A sorção de íons é um fenômeno físico-químico que retém e libera os elementos químicos das partículas para a solução do solo e envolve aspectos agrícolas e ambientais. Em áreas agrícolas do Brasil e do mundo a aplicação de fungicidas cúpricos e dejetos de animais ricos em cobre e zinco resultam frequentemente em um processo de contaminação ambiental. Conhecer materiais naturais com capacidade de sorção se torna cada vez mais fundamental ao passo que podem ser utilizados como remediadores de solo ou na purificação de águas contaminadas. O metabasalto contém argilominerais de alta carga podendo ter capacidade de sorção de cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}). O objetivo do presente trabalho foi o de avaliar se o metabasalto moído apresenta capacidade de sorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} em magnitudes comparáveis aos argilominerais de referência (caulinita, montmorilonita e ilita) e também discutir o comportamento mineralógico dos materiais frente ao fenômeno de sorção. Para isso, os materiais foram submetidos a adsorção com Cu^{2+} e Zn^{2+} em sistema competitivo nas doses de 3000 e 6000 mg kg^{-1} na forma de cloreto e submetidos a dessorção sequencial com resinas trocadoras de cátions. O comportamento da mineralogia dos materiais foi avaliado por difração de raios-X antes, depois da adsorção e depois da dessorção dos íons. Todos os materiais adsorveram maiores quantidades de cobre que de zinco, com destaque para o metabasalto. O metabasalto dessorveu Cu^{2+} e Zn^{2+} mais lentamente que os argilominerais de referência. Por apresentar argilominerais de alta carga com caráter expansível (esmectitas e celadonitas), o metabasalto adsorveu Cu^{2+} e Zn^{2+} nas entrecamadas o que retardou a dessorção desses íons nos ensaios de dessorção visto que trata-se de um processo de difusão de íons. Nesse sentido, o metabasalto apresenta capacidade de sorção superior aos argilominerais de referência, sugerindo que o metabasalto moído tem potencial de uso como agente descontaminante de água e em outro uso, como liberação lenta desses íons em solos agrícolas.

Palavras-chave: Adsorção. Dessorção. Mineralogia. Descontaminante.

ABSTRACT

Ion sorption is a physicochemical phenomenon that retains and releases the chemical elements of the particles into the soil solution and involves agricultural and environmental aspects. In agricultural areas of Brazil and the world the application of copper fungicides and, animal waste rich in copper and zinc usually result in a process of environmental contamination. Knowing natural materials with sorption capacity becomes increasingly fundamental while they can be used as soil remediation or in the purification of contaminated water. The metabasalt contains high-load clay and may have sorption capacity of copper (Cu^{2+}) and zinc (Zn^{2+}). The aim of the present work was to evaluate if the ground metabasalt presents Cu^{2+} and Zn^{2+} sorption capacity in magnitudes comparable to the reference clay minerals (kaolinite, montmorillonite and, illite) and also to discuss the materials mineralogical behaviour in front of the sorption phenomenon. For this, the materials were submitted to adsorption with Cu^{2+} and Zn^{2+} in a competitive system at the doses of 3000 and 6000 mg kg^{-1} in chloride form and subjected to sequential desorption with cation exchange resins. Materials mineralogy behaviour was evaluated by X-ray diffraction, before, after the adsorption and after the ions desorption. All materials adsorbed higher amounts of copper than zinc, highlighting the metabasalt. The metabasalt desorbed Cu^{2+} and Zn^{2+} slower than the reference clay minerals. By presenting high load clay minerals with expandable character (smectites and celadonites), metabasalt adsorbed Cu^{2+} and Zn^{2+} in the interlayer, which delayed the desorption of these ions in the desorption tests since it is an ion diffusion process. In this sense, metabasalt presents superior sorption capacity to the reference clay minerals suggesting that ground metabasalt has potential of use as a water decontamination agent and in another use, as slow release of these ions in agricultural soils.

Key words: Adsorption. Desorption. Mineralogy. Decontamination.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1	Constituintes do solo	13
2.1.1	Argilominerais	13
2.2	Pó-de-metabasalto	15
2.3	Sorção de íons	16
2.3.1	Fenômeno de sorção	16
2.3.2	Sorção de íons por argilominerais	16
2.3.3	Sorção de cobre e zinco	18
2.3.	Solos contaminados com cobre e zinco	19
3	MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1	Caracterização do pó-de-metabasalto e dos argilominerais de referência	22
3.1.1	Granulometria	22
3.1.2	Área superficial específica	22
3.1.3	Capacidade de troca de cátions	23
3.2	Ensaio de adsorção	24
3.3	Ensaio de dessorção	25
3.4	Comportamento mineralógico	26
3.5	Análise estatística	27
4	RESULTADOS	28
4.1	Adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} em sistemas competitivos em duas concentrações	28
4.2	Dessorção sequencial de Cu^{2+} e Zn^{2+} em duas concentrações de saturação	32
4.3	Análise mineralógica	36
5	DISCUSSÃO	49
5.1	Comportamento químico do metabasalto em relação aos argilominerais de referência quanto à sorção de cobre e zinco	49
5.2	Comportamento mineralógico do metabasalto em relação aos argilominerais de referência quanto à sorção de cobre e zinco	52
6	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	55
	Apêndice I - Microscopia eletrônica de Varredura	63

1 INTRODUÇÃO

O acúmulo de íons de origem antropogênica no solo podem causar problemas de contaminação ambiental. Os íons cobre e zinco, a princípio micronutrientes essenciais às plantas e componentes de agrotóxicos, podem se tornar contaminantes quando acumulados em certas concentrações no solo. Problemas de fitotoxidez, contaminação das águas, intoxicação de animais e problemas de saúde humana podem ser ocasionados decorrentes desse acúmulo.

A mobilidade/retenção dos íons no solo é gerida pelo fenômeno de sorção. Esse fenômeno controla o fluxo dos íons entre a solução do solo e os constituintes do solo como matéria orgânica e argilominerais. Na literatura, estudos de sorção de íons em argilominerais de referência como em montmorilonita, illita e caulinita têm sido realizados (ELY et al., 2009; KANG et al., 2016; TURAN; ELEVLI; MESCI, 2011; ZHANG et al., 2016).

As propriedades físico-químicas dos argilominerais variam basicamente segundo o tipo de estrutura e a ocorrência de substituições iônicas na rede cristalina, gerando cargas residuais chamadas de cargas elétricas permanentes ou pela desprotonação de grupos funcionais hidroxila ($-O^-$; $-OH$; OH^+) as quais geram cargas variáveis (dependentes de pH). Na periferia das argilas silicatadas os grupos funcionais hidroxila podem adsorver metais como o cobre e o zinco por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas.

Apesar de estudos terem avançado na contribuição da mineralogia para a sorção desses íons, pouco tem sido feito para elucidar a capacidade de sorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} em sistemas competitivos por materiais naturais em comparação com argilominerais de referência, verificando o comportamento da mineralogia frente a esse fenômeno.

Materiais naturais produzidos como descarte de atividades de mineração da ametista no Brasil apresentam em sua composição argilominerais (HARTMANN, 2010, p. 20), e pode ser utilizado como um possível remediador de solos contaminados com cobre e zinco, desde que se conheça sua capacidade de sorção.

A hipótese aqui testada é de que o metabasalto apresenta capacidade de sorção dos íons cobre e zinco superior aos argilominerais de referência, podendo-se sugerir a aplicação de metabasalto como agente sortivo de cobre e zinco, em solos contaminados, veiculando caráter inovador a esse material. Além disso, compreender como o pó-de-metabasalto adsorve/dessorve os íons cobre e zinco nas entrecamadas dos argilominerais constitui conhecimento fundamental podendo ser também utilizados para a descontaminação de águas contaminadas ou como veículo em fertilizantes de liberação lenta para uso em solos deficientes destes e de outros nutrientes.

Nesse sentido, nosso objetivo foi o de avaliar se o metabasalto apresenta capacidade de sorção dos íons cobre e zinco, em sistema competitivo de íons em duas concentrações, confrontando-se esses resultados com os obtidos com argilominerais de referência. Também, dedicaremos a estudar se o processo de sorção tem reflexos no comportamento mineralógico: antes e após a adsorção dos íons e após a dessorção dos íons.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Constituintes do solo

Os constituintes do solo que mais influenciam a capacidade de adsorção no solo são a matéria orgânica, os argilominerais e os óxidos, hidróxidos e oxidróticos de Fe e Al, e dentre os principais atributos de solo destacam-se, a capacidade de troca de cátions, o pH e a força iônica da solução (GRAY et al., 1998; KING, 1988).

Costa (2002) acrescenta que a capacidade de retenção de substâncias ao solo pode ser expressa pelo fator de retardamento, variando de acordo com a temperatura e a velocidade de percolação. As condições que favorecem a mobilidade de íons no solo incluem solos com textura arenosa, baixos teores de matéria orgânica e baixo conteúdo de argila (TITO; CHAVES; GUERRA, 2012).

2.1.1 Argilominerais

Os minerais de argila são divididas em classes ou grupos como as esmectitas (montmorilonita, saponita), mica (ilita), caulinita, vermiculita, serpentina, pirofilita (talco) e sepiolita. Foi Grim, em 1962, quem propôs pela primeira vez a classificação desses minerais, que levam à base para esboçar a nomenclatura e as diferenças entre os vários minerais de argila. De acordo com Grim (1968), grupos importantes de minerais de argila são caulinita, montmorilonita e ilita. Quase todos os minerais de argila são compostos por um ou mais membros destes três grupos.

Argilas e minerais de argila têm pequeno tamanho de partícula e estrutura porosa complexa com alta área de superfície específica, o que permite fortes interações físicas e químicas com espécies dissolvidas. Essas interações são devidas à repulsão electrostática, à cristalinidade e à adsorção ou reações específicas de troca cationica. A área de superfície altamente porosa que possui força atrativa sugere que o poder de ligação também seja elevado (GRIM, 1968).

A maioria dos minerais de argila, compostos principalmente de camadas contendo silício e oxigênio, pertencem ao grupo dos filosilicatos. Estes grupos podem ser subdivididos de acordo com o tipo de estrutura de camada. Os argilominerais consistem

numa lâmina de silício interligada com uma segunda lâmina de agrupamento de átomos metálicos, oxigênio e hidroxila (GRIM, 1968).

O argilomineral de camada 1:1 consiste em uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica. Os octaedros consistem em dois planos de íons hidroxila entre os quais se encontra um plano de íons de magnésio ou alumínio, o qual é tipicamente coordenado octaédricamente. Estes octaedros também estão dispostos em um padrão hexagonal chamados lâminas octaédricas de acordo com Weaver e Pollard (1973, p. 213). Um exemplo de argilomineral 1:1 é a caulinita. A estrutura de caulinita possui grandes vantagens em muitos processos, devido à sua alta estabilidade química, baixa capacidade de troca catiônica e baixo coeficiente de expansão (TREVINO; COLES, 2003). A ligação é tão forte que não há expansão entre as camadas, forte ligação entre forças de Vander Waals e ligações de hidrogênio (MITCHEL; SOGA, 2005, p. 559). Na camada comum aos grupos octaédricos e tetraédricos, dois terços dos átomos de oxigênio são compartilhados pelo silício e alumínio. As cargas dentro da unidade estrutural são equilibradas. Análises de muitas amostras de minerais de caulinita mostraram que há muito pouca substituição isomórfica na rede cristalina (GRIM, 1968).

Os silicatos de camada 2:1 consistem em duas lâminas tetraédricas de silício entre as quais se encontra uma folha octaédrica. A ligação entre duas lâminas de camada 2:1 expansível de silício é muito fraca, o que permite a entrada de água e de íons permutáveis. Isto leva ao desenvolvimento da capacidade de expansão (FJAR, 2008, p. 514). A illita também é um mineral do tipo 2:1 e as camadas intermediárias são ligadas juntamente com íon potássio (K^+) para satisfazer a carga e bloquear a estrutura, portanto, não expansível (BEAR, 1965, p. 515). Os minerais de argila 2:1 incluem os grupos de mica e esmectita, que são os mais abundantes entre os minerais de argila (WEAVER; APPOLARD, 1973).

O solo é composto por diferentes tipos e quantidades de argilominerais tornando-se fundamental conhecer o comportamento individual de cada argilomineral em relação a sorção de íons. A caulinita, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, é considerada o principal mineral dos solos desenvolvidos sob condições tropicais úmidas (MELO et al., 2001), dessa forma o argilomineral mais comum encontrado em nossos solos.

O que diferencia os argilominerais são basicamente o tipo de estrutura e as substituições isomórficas que podem ocorrer dentro da estrutura e a consequente

neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Essas transformações irão implicar em diferenças das características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas (MENEZES, 2008; SILVA; FERREIRA, 2008).

2.2 Pó-de-metabasalto

O pó-de-rocha é o principal resíduo dos processos de britagem e corte de rochas na exploração mineral em pedreiras (NUNES, 2012). O processo de hidrotermalização leva a geração de geodos e à intensa alteração do basalto transformando-o em metabasalto. Esse processo é raro e ocorre dentro de derrames basálticos, onde está a água sob alta pressão e temperaturas acima de 100 °C. Os derrames basálticos hidrotermalizados apresentam alto grau de alteração formando argilominerais de alta reatividade química com o meio.

O basalto hidrotermalizado ou metabasalto do qual se produz o pó-de-metabasalto, pertence à uma formação do Grupo Serra Geral, sendo a rocha hospedeira de geodos de ametista. O pó-de-metabasalto, oriundo da mineração da ametista, constitui-se de um rejeito mineral, que por sua vez apresenta alto potencial de uso, por possuir argilominerais de alta reatividade. O metabasalto pode apresentar até 60% *v/v* de argilominerais de alta carga elétrica (HARTMANN 2010, p. 20). Os principais minerais encontrados no basalto alterado por processo hidrotermal são plagioclásios, piroxênios augita e pigeonita, olivinas, vidro vulcânico, argilominerais do tipo Fe-Mg esmectita, celadonita, saponita e apatita como mineral acessório (MEUNIER et al., 1988).

2.3 Sorção de íons

2.3.1 Fenômeno de sorção

A sorção de íons é um fenômeno físico-químico que retém e libera os elementos químicos para a solução do solo em magnitudes variadas. A sorção de íons (adsorção e dessorção) no solo depende de fatores intrínsecos do solo e do próprio metal. O conteúdo de matéria orgânica, os tipos de argilominerais e óxidos de Fe e Al bem como as condições de pH do solo e além da força iônica do íon na solução regulam a capacidade de sorção do solo (GRAY et al., 1998; KING, 1988).

Quando um íon está associado à fase sólida, não é de conhecimento se este foi adsorvido à superfície do sólido, absorvido na estrutura do sólido, precipitado na superfície do sólido ou fracionado na matéria orgânica. Um termo genérico usado para descrever a partição de constituintes da fase líquida para a fase sólida e que não leva em consideração o mecanismo de retenção, é referido como sorção (SPARKS, 1995, p. 133). Assim, considera-se neste trabalho, adsorção como a retenção de íons em um sólido por qualquer mecanismo, e como dessorção a liberação desses íons para a solução. A sorção é entendida como a transferência reversível de íons entre a solução e a fase sólida do solo (McBRIDE, 1997).

A sorção é, geralmente, quantificada pela função de distribuição que representa uma medida da partição do íon entre as fases sólida e líquida do sistema. A quantidade de soluto sorvida pelos sólidos é, em geral, uma função da sua concentração na solução (D'AGOSTINHO; FLUES, 2006).

As reações de sorção podem causar uma transferência real do íon da fase líquida para a fase sólida. A mobilidade de solutos no solo está inversamente relacionada à adsorção dos mesmos, à fração sólida ou às condições do meio que favoreçam a precipitação dos íons (MATOS et al., 2001).

2.3.2 Sorção de íons por argilominerais

As argilas têm grande importância na agricultura, na mecânica dos solos e em um grande número de indústrias. Desde 1925, muitas pesquisas têm sido realizadas quanto à

composição, a estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes desse material, as formas de ocorrência e a gênese dos vários tipos de argilas presentes nos solos e dos depósitos de interesse industrial também são destaque em estudos, em especial, a relação do argilomineral ou dos argilominerais presentes na composição com suas propriedades tecnológicas (GUGGENHEIM; MARTIN, 1995).

Diversos procedimentos têm sido propostos para reduzir a mobilidade e biodisponibilidade dos metais, entre eles o processo de adsorção desses metais por superfícies adsorventes, como é o caso dos minerais de argila (VELI; ALYUZ, 2007).

A capacidade de minerais de argila (caulinita, montmorilonite e ilita) adsorver íons é dependente da cristalinidade destes minerais, principalmente a sua área de superfície específica (GÉRARD, 2016). Metais pesados foram significativamente correlacionados com minerais de argila devido a sua área superficial e o volume de poros (CHEN et al., 2016). O uso de minerais de argila, como a montmorilonite, podem servir como sorventes efetivos para a remoção de arsênio em água contaminada (GHORBANZADEH et al., 2015).

Estudos foram conduzidos, para a remoção de vários íons de metais pesados por argilas naturais. As propriedades e aplicações de argila natural foram investigadas para a remoção de cobre Cu (II) da cachaça (ZACARONI et al., 2015). Recentemente, cinco amostras de materiais argilosos do Marrocos foram investigadas para a remoção do arsênio de solução aquosa (BENTAHAR et al., 2016). O efeito do pH na adsorção de As indicou que era mais favorável na gama de pH ácido. No entanto, observou-se que para algumas argilas, não foi encontrada adsorção significativa em toda a gama de pH estudada. Outro estudo também foi conduzido para remover íons de cádmio (II), chumbo (II) e cromo (VI) de águas residuais em argila natural (KHAN; SINGH, 2010).

Em outro método de tratamento, um solo vulcânico japonês chamado argila Akadama foi funcionalizado com sais metálicos (FeCl_3 , AlCl_3 , CaCl_2 , MgCl_2 e MnCl_2) e foi recentemente testado para a remoção de Cr (VI) de uma solução aquosa (JI et al., 2015). A adsorção mostrou pouca dependência do pH de soluções variando de 2 a 8 e o FeCl_3 foi selecionado para ser o agente de ativação mais eficiente.

Em trabalho recente, foi sintetizado um novo tipo de argila de titânio (Ti-PILC) impregnada com iodeto de potássio (KI) para remover mercúrio elementar (SHEN;

CHEN; YUE, 2015). Outro estudo de remoção de Cr (VI) usando estudos de lote foi conduzido explorando as propriedades de adsorção da argila vermelha natural após modificação pelo brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). A faixa de pH ideal correspondente à adsorção máxima de Cr (VI) na argila vermelha foi de 4 - 6,5 (PŁASKA et al., 2012).

2.3.3 Sorção de cobre e zinco

O cobre é um metal de transição que se caracteriza pela formação de íons em diferentes estados (Cu^0 , Cu^+ e Cu^{2+}), sendo este último o mais frequente nos compostos de cobre, prevalecendo no meio ambiente e é o mais tóxico para os seres vivos. Funde-se a 1083°C , possui número atômico 29, peso atômico 63,546 e densidade $8,96\text{g/cm}^3$. O zinco é um metal de transição que ocorre principalmente na forma divalente (Zn^{2+}) essencial a vida e ao metabolismo das plantas e animais, funde-se a 419°C , tem número atômico 30, peso atômico 65,39 e densidade de $7,14\text{ g/cm}^3$ (MOREIRA, 2004).

A provável associação do cobre com as argilas, por meio da sorção, é favorecida pelo fato de este íon, apresentar na camada eletrônica mais externa um elétron desemparelhado e nas camadas intermediárias 18 elétrons, tornando-se essa associação bastante instável e capaz de compartilhar elétrons facilmente. Essa característica proporciona a esse elemento maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais com insuficiência eletrônica (ARAÚJO et al., 2002).

A dinâmica do cobre no solo é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física e mineralógica do solo, a quantidade de matéria orgânica e o pH (McBRIDE, 1997). Conhecer o comportamento desse elemento nos solos, da mesma forma que o seu comportamento adsorptivo pelos solos, 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 dos solos em adsorver tais substâncias (JORDÃO et al., 2000).

O Cu pode ser adsorvido por atração eletrostática na dupla camada difusa (adsorção não específica) ou pela complexação de superfície (adsorção específica),

processo no qual o elemento se liga à matriz do solo por ligações covalentes, reduzindo sua mobilidade (SELM, 1992). A capacidade de troca catiônica (CTC) do solo é fator decisivo, visto que representa a quantidade de sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema, em que o Cu pode ser adsorvido. Essa quantidade de sítios, por sua vez, é função da natureza dos colóides (minerais e orgânicos) presentes nos solos e do pH do meio. Ambientes ácidos determinam maior mobilidade do Cu enquanto condições de pH acima de seis favorecem sua retenção (HOOG; McLAREN; SWIFT, 1993).

De acordo com Araújo e 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 e Alleoni (2003) e Nascimento e Fontes (2004) observaram que os teores de argila e de matéria orgânica foram as características mais bem relacionadas com a capacidade de adsorção do Cu por Latossolos.

Nascimento e Fontes (2004), avaliando diferentes solos, obtiveram a mais alta quantidade adsorvida de cobre no solo argiloso, independentemente do teor de matéria orgânica, e o zinco foi mais dependente do teor de matéria orgânica. Singh e Gilkes (1992) constataram que elementos como Cu e Zn associaram-se aos óxidos de Fe, resultante da adsorção específica com a hematita e a goethita, tendo-se necessidade de estudo do comportamento desses metais em sistema competitivo de sorção, já que em sua maioria no solo, encontram-se juntos.

2.3. Solos contaminados com cobre e zinco

Os problemas de contaminação ambiental por elementos como cobre e zinco são cada vez mais frequentes pela aplicação de fungicidas cúpricos e de dejetos de animais ricos em Cu^{2+} e Zn^{2+} (VALLADARES et al., 2009; VITANOVIĆ et al., 2010). Além disso esses elementos ao serem acumulados no solo podem levar a problemas de fitotoxidez e mesmo atingir as águas (AL-RASHDI; SULAIMAN, 2013) até ser responsáveis por riscos a saúde humana (BOURLIVA et al., 2016). O acúmulo de íons no solo é a presença desses como contaminantes de origem antropogênica (Grattan et al., 2016).

Segundo Chang et al. (1994), dentre os metais considerados importantes poluentes ambientais estão o Cu e o Zn, considerados perigosos, devido à toxicidade e ao potencial de acumulação no solo. O comportamento dos metais e a adequação do seu uso em solos de cultivo poderão revelar subsídios valiosos para amenizar o impacto ambiental negativo causado no solo e nas águas subterrâneas (LIMA, 2004).

Os metais que não são retidos no solo, penetram na cadeia alimentar dos organismos vivos ou podem ser lixiviados, colocando em risco a qualidade dos sistemas aquáticos adjacentes e as águas subterrâneas (PIERANGELI et al., 2007; CAMPOS et al., 2007).

A qualidade do solo é fundamental ao desenvolvimento sustentável e à preservação dos ecossistemas e da biodiversidade. Nesse contexto, a contaminação do solo por metais como Cu e Zn põe em risco sua capacidade produtiva e o equilíbrio dos ecossistemas. O solo é o ambiente de interface entre a rocha, o ar e a água e, conseqüentemente, está sujeito à contaminação por diferentes atividades antrópicas como, por exemplo, a agricultura, podendo ser fonte de poluição para seres vivos, sedimentos e corpos de água (FACCHINELLI; SACCHI; MALLEEN, 2001).

A água de irrigação, a aplicação de fertilizantes e o uso de agrotóxicos, assim como esgotos e dejetos de origem industrial e residencial podem contribuir para sua contaminação com metais (FACCHINELLI; SACCHI; MALLEEN, 2001; COSTA, 2002; NICHOLSON et al., 2003). A classe de solo, o relevo, a geologia e os processos erosivos influenciam a concentração e distribuição dos metais no ambiente, afetando inclusive sua biodisponibilidade (COSTA, 2002).

Com o tempo, o uso agrícola pode levar à contaminação do solo por metais, de modo específico, do cobre nas áreas sob vinhedo (FACCHINELLI; SACCHI; MALLEEN, 2001). O uso de insumos e agroquímicos que além do cobre possuem o zinco em sua composição podem contaminar o solo com esses dois elementos (RAMOS; LÓPEZ-ACEVEDO, 2006). Os efeitos dessa contaminação refletem-se na própria agricultura, incluindo fitotoxicidade por altas concentrações, na manutenção dos processos microbiológicos e na transferência de elementos em níveis tóxicos ao homem e aos animais (NICHOLSON et al., 2003).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização do experimento foram utilizados os seguintes materiais, aqui considerados como tratamentos: i) metabasalto ii) illita; iii) montmorilonita; iv) caulinita (Figura 1), tendo-se assim uma representatividade de todos os tipos de argilominerais presentes em solos, 1:1, 2:1 não-expansível e 2:1 expansível. O metabasalto é composto por diferentes minerais e argilominerais.

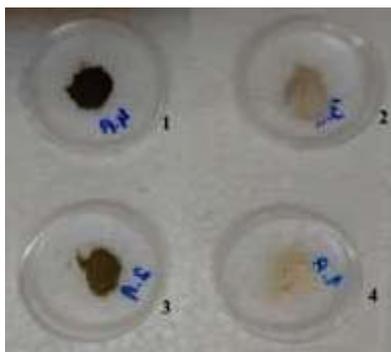


Figura 1 - Pó-de-metabasalto (1), montmorilonita (2), illita (3) e caulinita (4) utilizados para os testes experimentais, Passo Fundo, 2016.

O metabasalto foi coletado de rochas no derrame basáltico mineralizado na zona exploração de geodos na região de Ametista do Sul – RS a partir de um britador que recebe material de diferentes minas, esse pó é um resíduo do processo de britagem e é considerado um rejeito da extração de pedras semi-preciosas. Os principais minerais encontrados no metabasalto alterado por processo hidrotermal são plagioclásios, piroxênios augita e pigeonita, olivinas, vidro vulcânico, argilominerais do tipo Fe-Mg esmectita, celadonita, saponita e apatita como mineral acessório (MEUNIER et al., 1988).

Os argilominerais de referência utilizados no experimento foram adquiridos na The Clay Mineral Society, sendo a montmorilonita originária de Otay San Diego County, Califórnia, EUA, a illita de Silver Hill e a caulinita de Warren County, Georgia, USA. Todas as amostras foram moídas e peneiradas em malha de 0,3 mm e as análises realizadas da fração total.

Os íons testados foram cobre e zinco, em sistema competitivo, por esses serem normalmente aplicados e encontrados simultaneamente no solo.

3.1 Caracterização do pó-de-metabasalto e dos argilominerais de referência

A caracterização do metabasalto e dos argilominerais de referência foi realizada antes da adsorção na fração menor que 0,3 mm. Para a caracterização do metabasalto e dos argilominerais de referência determinou-se a granulometria, área superficial específica e a capacidade de troca de cátions.

3.1.1 Granulometria

A análise granulométrica foi realizada nas amostras, utilizando-se o método da pipeta (GEE; BAUDER, 1986, p. 383). As amostras foram submetidas à dispersão química ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaPO}_3 \text{ } 0,07 \text{ mol L}^{-1}$) e mecânica (agitação por 16 h em agitador horizontal). Após, obteve-se as frações areia ($>0,053 \text{ mm}$), por peneiramento, silte ($0,002 - 0,053 \text{ mm}$) e argila ($<0,002 \text{ mm}$), por pipetagem (Figura 2).



Figura 2 - Amostras de caulinita, ilita, montmorilonita e metabasalto para determinação da granulometria.

3.1.2 Área superficial específica

A área superficial específica (ASE) foi estimada pelo método do EGME (Etileno Glicol Mono etil éter), segundo Carter, Heiman e Gonzales (1965, p. 356) que consiste em pesagens sucessivas de uma amostra logo após sua solvatação com um excesso de EGME até massa constante. Quando o processo de evaporação do excesso de EGME for completo, resta apenas uma quantidade de moléculas de EGME, recobrindo as superfícies externas e internas com apenas uma camada de moléculas.

A ASE foi determinada na fração total, utilizando-se 0,5 g de amostra e 1,5 ml de EGME em placas de Petri acondicionadas em dessecador em ambiente com temperatura controlada de 20 °C, realizando-se sucessivas pesagens até obter o peso constante. Ao se conhecer o quanto de EGME foi fixado na amostra multiplicou-se a massa fixada pela capacidade de recobrimento desta molécula, o qual resulta na área total coberta (1 g de EGME recobre 3.496 m² da amostra).

3.1.3 Capacidade de troca de cátions

A capacidade de troca de cátions (CTC) do metabasalto foi determinada segundo Righi, Terribile e Petit (1995), na fração total, pelo método de saturação de argilas pelo íon Mg²⁺. Colocou-se em contato uma solução concentrada de cloreto de magnésio com a argila estudada, em seguida, mediu-se a quantidade deste cátion fixado pelo mineral. Uma vez que a argila é saturada com o íon Mg²⁺, o mesmo é deslocado por uma solução de acetato de amônio e realizada a leitura do íon magnésio por espectrometria de absorção atômica. Para os argilominerais de referência, a CTC foi disponibilizada pela The Clay Minerals Society.

A caracterização dos materiais é apresentada na tabela 1.

Tabela 1 - Granulometria, área superficial específica e capacidade de troca de cátions do metabasalto e dos argilominerais de referência

Materiais	0,053 – 0,3	0,002 – 0,053	<0,002 mm	ASE	CTC
	mm	mm		m ² /g	cmol _c /kg
	-----g/kg-----				

Metabasalto	504,4	349,9	145,7	103,4	17,3
Ilita	588,2	256,4	155,4	48,9	10,0*
Montmorilonita	169,6	169,6	660,8	442,9	31,8*
Caulinita	0,9	109,7	889,4	26,5	3,3*

* Fonte: The Clay Minerals Society (2016)

3.2 Ensaios de adsorção

Os materiais foram submetidos a ensaios de adsorção e dessorção de dois íons em duas concentrações com quatro repetições. As concentrações foram de 60 e 120 mg/L de cloreto de cobre e cloreto de zinco, em sistema competitivo, pois, se estima que esses elementos se encontram comumente juntos nos solos. Os íons na forma de cloreto foram diluídos em 0,01 mol/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Adicionou-se 25 mL de solução a 0,5 g de cada material em tubos de centrífuga de 50 mL. Desta forma, temos a adição de 3000 mg de cloreto de cobre dihidratado e cloreto de zinco ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2) e 6000 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2 (Merck) por kg de material. Portanto, as concentrações reais da solução 1 foram de 1118,31 mg/kg de cobre e 1439,69 mg/kg de zinco e na solução 2 foram de 2236,62 mg/kg de cobre e 2879,38 mg/kg de zinco (sistema competitivo), descontando-se o elemento cloro. As suspensões material-solução foram agitadas em agitador rotativo (Figura 3) vertical por 24 h a 33 rpm a temperatura de 25 °C ($\pm 1^\circ\text{C}$) e, em seguida, centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi analisado, sendo para Cu e Zn determinados em espectrofotômetro de absorção atômica (EEA), usando-se acetileno como gás e para o K com um espectrofotômetro de emissão de chama usando-se como gás o GLP. Os materiais também foram submetidos a agitação somente com água milli-Q pura (sem cobre e zinco) a fim de verificar se há liberação de K no sobrenadante sem a competição dos íons cobre e zinco, somente pelo contato com a água. As concentrações de Cu e de Zn adsorvidas nos materiais foram calculadas pela diferença entre aquelas inicialmente adicionadas e as remanescentes, após o período de equilíbrio material/solução. Os ensaios de adsorção foram conduzidos a pH natural, medindo-se o pH ao final do ensaio. Após o ensaio de adsorção, as amostras foram submetidas aos ensaios de dessorção.



Figura 3 - Amostras de metabasalto, montmorilonita, ilita e caulinita, agitadas em solução de cloreto de cobre e zinco para fim de adsorção.

3.3 Ensaios de dessorção

Os ensaios de dessorção foram conduzidos em quatro repetições, sendo uma delas destinada à avaliação mineralógica.

Os íons fixados nos diferentes materiais foram submetidos às sucessivas extrações com membranas de resina trocadora de cátions e ânions (RTCA). Adicionou-se em tubos de centrífuga de 50 mL contendo as amostras da adsorção (sem o sobrenadante), 10 mL de água ultra pura (Milli-Q®) e um par de membranas RTC e RTA saturadas com bicarbonato de sódio 0,5 mol L⁻¹. A suspensão foi colocada em agitador rotatório por 16 horas a 33 rpm a 25 °C (± 1°C). As membranas foram removidas individualmente e lavadas somente para remover o excesso de material com um fluxo de água milli-Q, para então serem submersas em 10 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹ em tubos de polietileno de 50 mL (Figura 4) e agitadas por 30 minutos em agitador rotativo vertical. A concentração dos íons Cu²⁺ e Zn²⁺ no meio ácido foi determinada por absorção atômica. As curvas de dessorção foram construídas com os valores dos íons dessorvidos acumulados de 15 extrações sequenciais totalizando 224 horas e as curvas de dessorção foram construídas com os valores dos íons dessorvidos acumulados. Para isso, utilizou-se o programa computacional SigmaPlot®. Estimou-se para cada curva a equação cinética de primeira ordem, proposta por McKean e Warren (1996), para estimar a quantidade do elemento químico prontamente disponível e o potencialmente disponível, conforme segue equação:

$$\text{Íon dessorvido} = \beta - (\beta - \alpha)e^{-\lambda t}$$

Em que: β é a quantidade máxima dessorvida ou potencialmente disponível do íon (mg/kg); α é a quantidade do íon dessorvido na primeira extração (mg/kg); λ é a taxa constante de dessorção, e t é o tempo de extração (h).



Figura 4 - Resinas trocadoras de cátions e ânions submersas em HCl para extração sequencial de cobre e zinco adsorvidos no metabasalto, montmorilonita, ilita e caulinita, Passo Fundo, RS.

3.4 Avaliação mineralógica

A avaliação mineralógica foi realizada no metabasalto, montmorilonita, ilita e caulinita, antes da adsorção dos íons, ou seja, em condição natural, após a adsorção de cobre e zinco e após a dessorção desses íons. Utilizou-se para isso a técnica de difração de raios-X (DRX) por meio de um difratômetro modelo D2 Phaser radiação Cu^{2+} , detector Linxeye da Bruker (operando a 30 W e 15 mA). A metodologia seguiu Bortoluzzi e Poletto (2013) e as chaves de identificação de Brindley e Brown (1980).

As amostras foram submetidas à análise de DRX em preparações de material orientado, que consiste na deposição de 1 mL de suspensão de amostra (material/água) homogeneizada sobre lâminas de vidro de 2 x 2 cm (Figura 5). Os difratogramas de raios X foram obtidos após os seguintes tratamentos sobre as lâminas: após serem secas ao ar e varridas no DRX de 2-26° 2 θ ; após solvatação com etileno glicol (varridas de 2-17° 2 θ) e após aquecimento sob as temperaturas de 110, 350 e 550 °C efetuadas em forno mufla (varridas de 2-17 ° 2 θ).



Figura 5 - Amostras de metabasalto, montmorilonita, ilita e caulinita antes e depois da adsorção e após a dessorção em depósito orientado para análise de DRX, Passo Fundo, RS.

3.5 Análise estatística

O delineamento experimental adotado para o estudo foi o inteiramente casualizado, com quatro repetições, para a adsorção; e três repetições, para dessorção; devido a uma amostra ser destinada a análise mineralógica. Os dados foram submetidos a análise de variância por meio do teste F, realizada separadamente para cada concentração de íons (3000 e 6000 mg/kg), já que o objetivo foi comparar os materiais e não as concentrações dos íons. Para as variáveis que apresentaram diferença significativa foi realizada a comparação de médias para cada concentração, usando-se o teste de Tukey ($p < 0,05$).

4 RESULTADOS

4.1 Adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} em sistemas competitivos em duas concentrações

O metabasalto, ilita e caulinita adsorveram mais cobre (Cu^{2+}) que zinco (Zn^{2+}), independentemente da concentração do íon na solução (Figura 6). A montmorilonita não apresentou diferença significativa na adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} na menor concentração e adsorveu mais Cu^{2+} do que Zn^{2+} na maior concentração estudada. O metabasalto apresentou maior adsorção de Cu^{2+} do que os argilominerais de referência, enquanto a caulinita apresentou a menor.

Na dose de 3000 mg/kg, a montmorilonita e o metabasalto adsorveram maiores quantidades de zinco seguido da ilita e da caulinita. Na dose de 6000 mg/kg a montmorilonita se sobressaiu ao metabasalto na adsorção de Zn. A caulinita apresentou menores quantidades adsorvidas de zinco independente da concentração do íon na solução porém apresentou uma magnitude maior de retenção na dose de 6000 mg/kg (Figura 6).

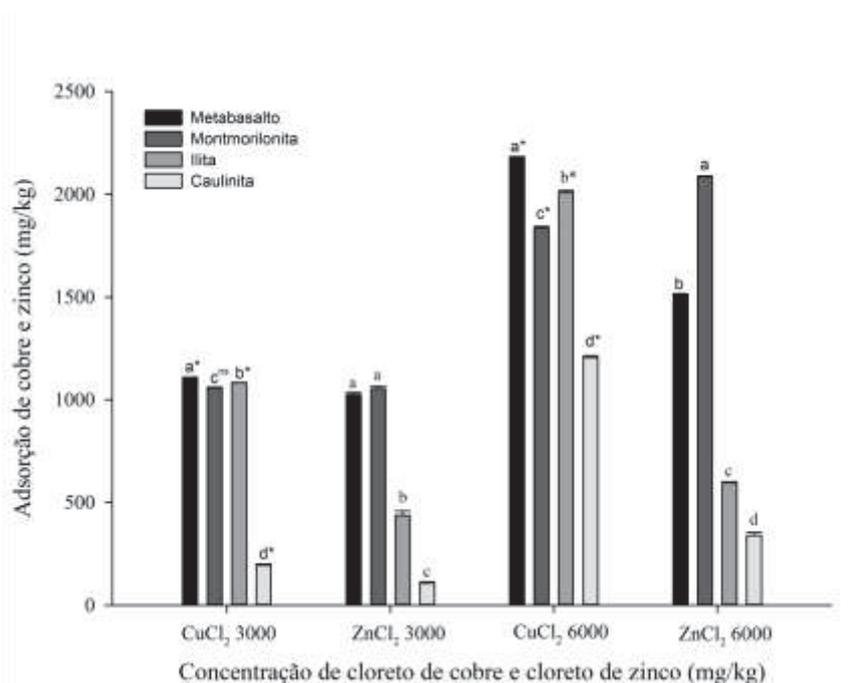


Figura 6 - Valores de cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) adsorvidos em metabasalto, montmorilonita, ilita e caulinita.

Letras iguais na mesma dose e íon não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

* = Diferença significativa entre médias para o mesmo material e íons diferentes, ns = Diferença não significativa entre médias para o mesmo material e íons diferentes.

Nas doses de 3000 e 6000 mg/kg a ilita adsorveu maior quantidade de cobre quando comparada a montmorilonita, porém a quantidade adsorvida de zinco foi significativamente inferior na ilita comparada a montmorilonita. Desta forma, se percebe que somando a quantidade dos íons cobre e zinco adsorvidos, a montmorilonita possui maior capacidade de adsorção em comparação a ilita, justamente por ser um argilomineral do tipo 2:1 expansível.

O metabasalto apresentou seu teor de adsorção próximo a 100% em ambas as concentrações estudadas (Figura 7), sugerindo que se aumentarmos a concentração testada de cobre e zinco, possivelmente, ocorra aumento na adsorção. A CTC do metabasalto apresenta potencial maior de troca de cátions do que a concentração que foi testada, por isso não se atingiu o potencial máximo de saturação de cobre e zinco no metabasalto.

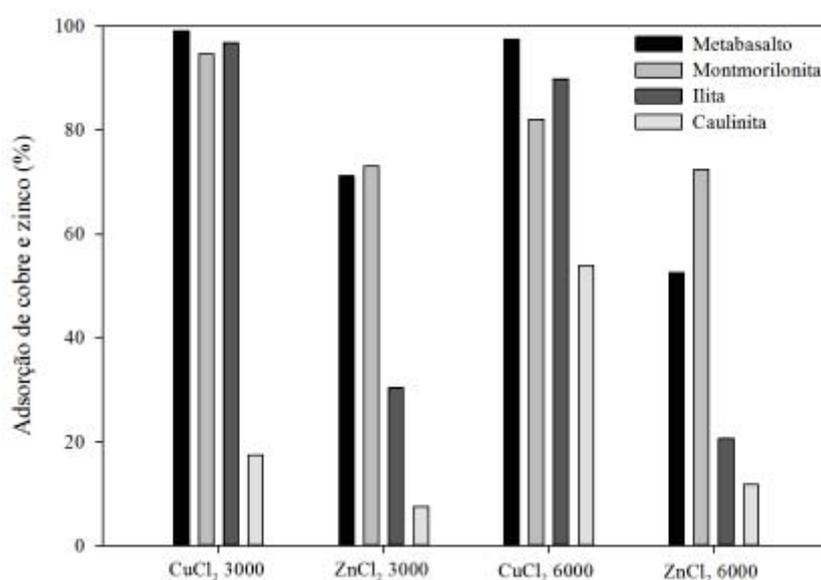


Figura 7 - Percentagem de cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) adsorvidos em metabasalto, montmorilonita, ilita e caulinita.

O metabasalto possui CTC de 17,3 cmol/kg (Tabela 1) e adsorveu na dose de 6000 mg kg de CuCl_2 e ZnCl_2 somando-se os dois íons a quantidade de (6,86+4,70 cmol/kg) 11,56 cmol/kg (Tabela 2). Assim, o resultado sugere que se aumentarmos a concentração da solução, o teor adsorvido pode ser maior.

Tabela 2 - Valores adicionados, adsorvidos e não adsorvidos de cobre e zinco em metabasalto e em argilominerais de referência

Material	Cobre	3000		6000	
		mg/kg	cmol/kg	mg/kg	cmol/kg
Metabasalto	Adicionado	1118,0	3,51	2237,0	7,04
	Adsorvido	1108,2	3,48	2181,5	6,86
	Não adsorvido	9,8	0,03	55,5	0,18
Montmorilonita	Adicionado	1118,0	3,51	2237,0	7,04
	Adsorvido	1058,1	3,33	1834,9	5,77
	Não adsorvido	59,9	0,18	402,1	1,27
Ilita	Adicionado	1118,0	3,51	2237,0	7,04
	Adsorvido	1082,4	3,40	2010,0	6,32
	Não adsorvido	35,6	0,11	227,0	0,72
Caulinita	Adicionado	1118,0	3,51	2237,0	7,04
	Adsorvido	194,3	0,61	1206,6	3,79
	Não adsorvido	923,7	2,90	1030,4	3,25

Material	Zinco	3000		6000	
		mg/kg	Cmol/kg	mg/kg	Cmol/kg
Metabasalto	Adicionado	1440,0	4,47	2879,0	8,94
	Adsorvido	1024,6	3,18	1513,8	4,70
	Não adsorvido	415,4	1,29	1365,2	4,24
Montmorilonita	Adicionado	1440,0	4,47	2879,0	8,94
	Adsorvido	1052,6	3,26	2085,6	6,47
	Não adsorvido	387,4	1,21	794,0	2,46
Ilita	Adicionado	1440,0	4,47	2879,0	8,94
	Adsorvido	437,0	1,35	595,4	1,84
	Não adsorvido	1003,0	3,12	2283,6	7,10
Caulinita	Adicionado	1440,0	4,47	2879,0	8,94
	Adsorvido	108,4	0,33	339,4	1,05
	Não adsorvido	1331,6	4,14	2539,6	7,89

Como para a ilita a adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} pressupõe uma troca iônica com K, observou-se que a ilita liberou K nos ensaios de adsorção de cobre e zinco nas doses de 3000 e 6000 mg/kg (Figura 8). Houve liberação de K pelo metabasalto e pela montmorilonita, porém em quantidades menores. O metabasalto, em sua constituição, possui minerais como a celadonita que pode liberar K em pequenas concentrações. A caulinita, como era esperado, não liberou K, pois, as entrecamadas nesse argilomineral não são expansíveis e não há K em sua estrutura.

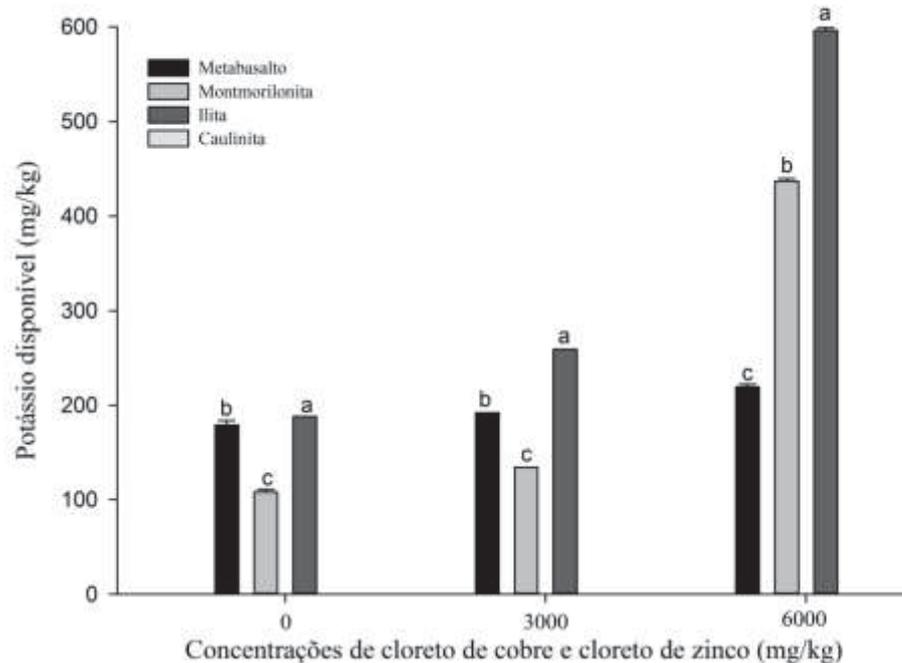


Figura 8 - Teor de Potássio em metabasalto e em argilominerais de referência após adsorção de cloreto de cobre e zinco em diferentes doses e em água. Letras iguais na mesma dose não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O pH da solução de cloreto de cobre e zinco foi de 5,27. O pH das soluções com cloreto de cobre e zinco, após a adsorção contendo os materiais variou de 3,98 a 7,15. Apenas para a caulinita o pH foi abaixo do que o apresentado na solução de Cu^{2+} e Zn^{2+} (Tabela 3). O pH do metabasalto foi o mais elevado, seguido pela montmorilonita, ilita e caulinita (Tabela 3). O pH em água (solução sem os íons) também seguiu esse comportamento, porém o valor em água foi maior em todos os tratamentos.

Tabela 3 - Valores de pH em metabasalto e em argilominerais de referência após adsorção de cloreto de cobre e zinco em duas doses e em água

Material	pH		Água
	3000 mg/kg	6000 mg/kg	
Metabasalto	7,15 a	6,84 a	9,70 a
Montmorilonita	6,50 c	6,01 c	9,41 b
Ilita	6,78 b	6,43 b	9,34 b
Caulinita	4,02 e	3,98 e	5,18 c
Cloreto de cobre e zinco	5,27 d	5,27 d	-

Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

É conhecido que valores de pH mais elevados (acima de pH 6) favorecem a adsorção de íons (HOOG; MCLAREN; SWIFT, 1993), pois aumentam as cargas negativas variáveis e diminuem a competição do cobre e do zinco por sítios de troca com o H^+ (MALANDRINO et al., 2006). O cloreto de cobre e zinco por ter característica ácida mantém os valores de pH mais baixos do que adicionado somente a água (sem cloreto de cobre e zinco).

4.2 Dessorção sequencial de cobre e zinco em duas concentrações de saturação

Nas primeiras horas as curvas de liberação de cobre de todos os materiais apresentam um padrão crescente, observando-se o início da estabilização da curva da illita e da montmorilonita anteriormente ao do metabasalto (Figura 9). A curva de dessorção da caulinita se mostrou com rápida estabilização, devido ao baixo potencial de adsorção da caulinita que resultou em baixo potencial de dessorção de cobre e zinco.

Na dose de 3000 mg/kg de cloreto de cobre a illita apresentou o maior valor de Cu^{2+} dessorvido, com 500 mg/kg de cobre dessorvido no período de 224 horas de extração. O metabasalto apresentou menor dessorção do que a montmorilonita nas primeiras horas de extração, ultrapassando a montmorilonita ao final da dessorção, dessorvendo 280 mg/kg de cobre no metabasalto e 180 mg/kg de cobre da montmorilonita no total de 224 horas de extração sequencial. A caulinita dessorveu 80 mg/kg de cobre em 224 horas de extração.

Na dose de 6000 mg/kg de cloreto cobre, a illita também apresentou a maior dessorção em relação ao tempo, extraindo-se 1000 mg/kg de material em 224 horas. A montmorilonita apresentou maior dessorção nas primeiras horas se comparada ao metabasalto, ambos dessorvendo 700 mg/kg no total de 224 horas. A caulinita dessorveu 170 mg/kg de cobre em 224 horas de extração (Figura 9).

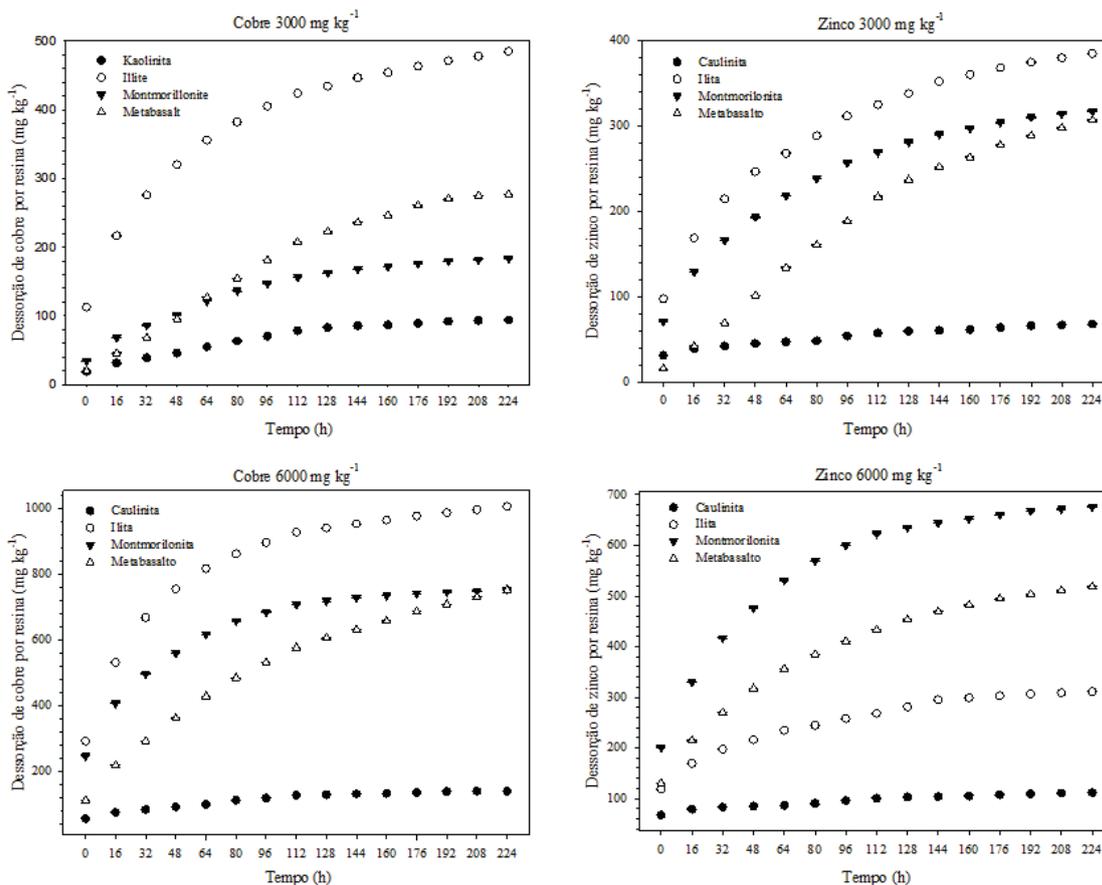


Figura 9 - Curvas de dessorção de cobre (Cu) e zinco (Zn), com valores acumulados no tempo, após quinze sucessivas extrações com resina trocadora de cátions (RTC) em diferentes argilominerais puros e em metabasilto saturados com 3000 e 6000 mg/kg de CuCl₂ e ZnCl₂.

As curvas de dessorção de zinco de 15 extrações sequenciais apresentam um padrão crescente nas primeiras horas de extração, estabilizando a curva nas últimas horas nas doses de 3000 e 6000 mg/kg de zinco (Figura 9).

Na dose de 3000 mg/kg de zinco, a illita apresentou o maior potencial de dessorção em relação ao tempo, dessorvendo 380 mg/kg de zinco em 224 horas de extração. A montmorilonita em 80 horas de extração dessorveu 260 mg/kg de zinco e o metabasilto 140 mg/kg de zinco, sendo que a montmorilonita e o metabasilto apresentaram 300 mg/kg de zinco dessorvidos no total de 224 horas de extração. A caulinita devido ao baixo valor adsorvido, também apresentou baixa capacidade de dessorção, com 50 mg/kg de zinco dessorvido no total de 224 horas.

Na dose de 6000 mg/kg a montmorilonita apresentou o maior potencial de dessorção de zinco em relação ao tempo, seguida por metabasalto, illita e caulinita. Nas 224 horas de extração a montmorilonita dessorveu 680 mg/kg de zinco, o metabasalto dessorveu 500 mg/kg e a illita 300 mg/kg de zinco. A caulinita demonstrou baixa capacidade de dessorção, com 100 mg/kg de zinco dessorvidos no total de 224 horas.

Os teores prontamente dessorvíveis (α) e os potencialmente disponíveis (β) de Cu^{2+} foram maiores na illita em ambas as concentrações. O Cu prontamente dessorvível (α) para o metabasalto foi menor do que para a illita e montmorilonita, perdendo apenas para a caulinita (Tabela 4). Considerando que o metabasalto foi o material que mais adsorveu cobre e zinco, pode-se afirmar que ele tem um potencial de liberação bastante lento se comparado a illita, a montmorilonita e a caulinita (taxa de dessorção λ ; tabela 4).

Tabela 4 - Parâmetros da equação de primeira ordem para a taxa de dessorção de cobre e zinco em metabasalto e em diferentes argilominerais de referência

Materiais	Íon	3000 mg/kg			6000 mg/kg		
		α	β	λ	A	β	λ
		-----mg/kg-----			-----mg/kg-----		
Metab.	Cu	*19,3 c	^{ns} 456,1 b	0,005	*112,5 c	*845,0 b	0,009
	Zn	15,2 d	447,2 a	0,005	129,9 b	539,0 b	0,012
Illit.	Cu	*112,7 a	*483,4 a	0,017	*292,8 a	*987,9 a	0,023
	Zn	97,2 a	392,4 b	0,014	118,7 c	293,7 c	0,017
Mont.	Cu	*34,3 b	*194,4 c	0,012	*247,1 b	*754,1 c	0,021
	Zn	70,5 b	327,3 c	0,014	201,2 a	693,5 a	0,018
Caul.	Cu	*18,9 c	*109,5 d	0,009	*57,4 d	*148,6 d	0,012
	Zn	30,9 c	77,7 d	0,007	67,5 d	120,8 d	0,008

α = quantidade do íon dessorvido na primeira extração; β = quantidade máxima dessorvida ou potencialmente disponível do íon; λ = taxa constante de dessorção; t = tempo de extração (h). Médias seguidas de mesma letra para o mesmo íon, na coluna, não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). * = Diferença significativa entre médias para o mesmo material e íons diferentes, ns = Diferença não significativa entre médias para o mesmo material e íons diferentes.

Na dose de 3000 mg/kg de zinco, a illita possuiu o maior teor prontamente dessorvível (α), e na dose de 6000 mg/kg foi montmorilonita com o maior teor prontamente dessorvível (α) (Tabela 4). Esse resultado provavelmente indicou que houve maior adsorção de zinco pela montmorilonita em doses maiores, superando os demais materiais, inclusive o metabasalto, possibilitando maior teor prontamente dessorvível (α) de zinco na dose de 6000 mg/kg pela montmorilonita.

Os teores prontamente dessorvíveis (α) e os potencialmente disponíveis (β) de Zn foram influenciados pelas suas concentrações iniciais. O valor prontamente dessorvível de zinco (α) para o metabasalto foi inferior aos demais materiais testados. O valor potencialmente disponível (β) foi maior no metabasalto na dose de 3000 mg/kg e maior na montmorilonita na dose de 6000 mg/kg, os mesmos adsorveram o maior valor de Zn nessas concentrações (Figura 6).

Na Figura 10 são apresentadas as porcentagens do teor prontamente dessorvível em relação ao teor adsorvido de cobre e zinco nas concentrações testadas, demonstrando que o metabasalto apresentou baixa eficiência de liberação de cobre e zinco. Sendo assim, foi um adsorvente eficiente quanto a retenção desses íons.

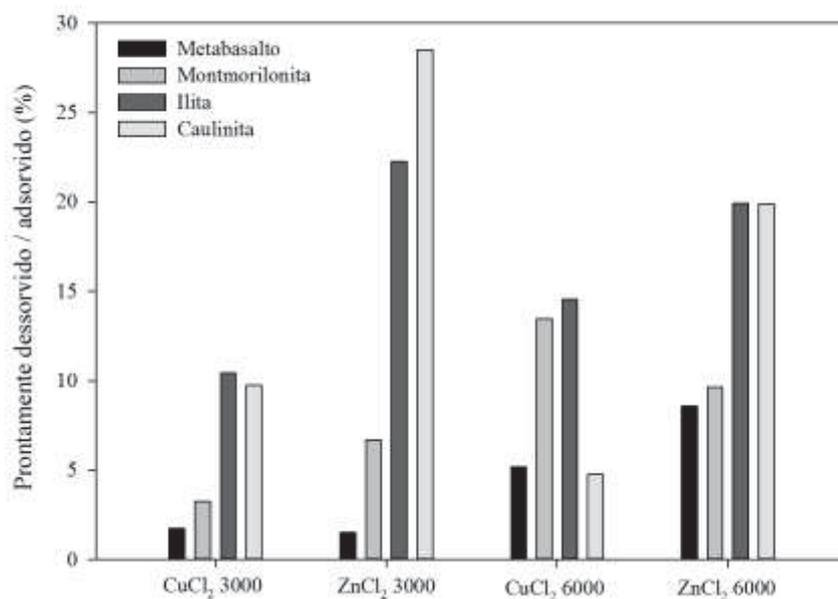


Figura 10 - Porcentagem de cobre e zinco prontamente dessorvidos em relação ao teor adsorvido em metabasalto e em argilominerais de referência.

Na Figura 11 são apresentadas as porcentagens do teor potencialmente disponível em relação ao teor adsorvido de cobre e zinco de ambas as concentrações estudadas. O metabasalto apresenta a menor relação quanto ao seu potencial de disponibilizar os íons por ele adsorvidos.

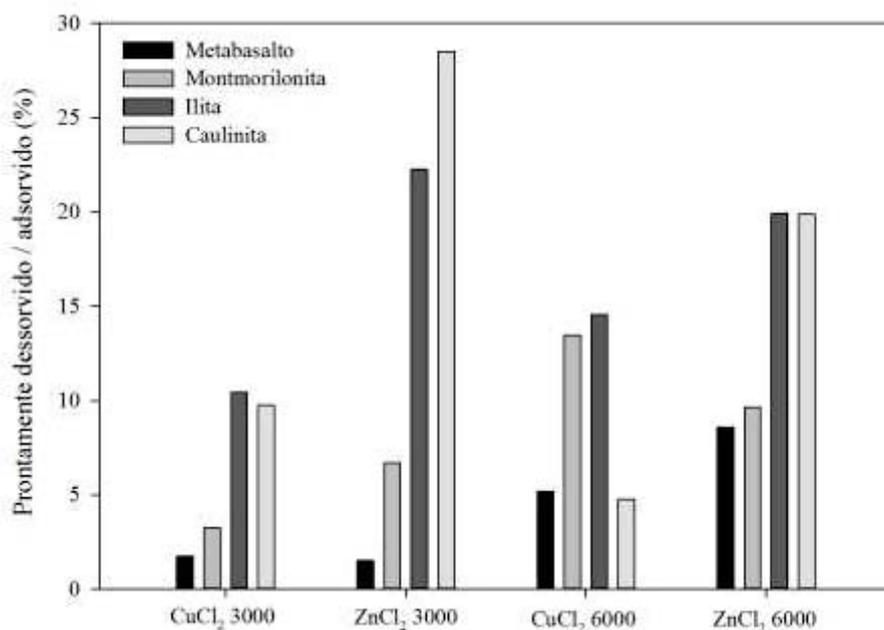


Figura 11 - Porcentagem de cobre e zinco potencialmente disponível em relação ao teor adsorvido em metabasalto e em argilominerais de referência.

4.3 Análise mineralógica

Os DRX do metabasalto natural, antes da adsorção (AA), apresentou um pico na distância basal de $d=1,51$ nm para as amostras seca ao ar (SA). Este pico passou a $d=1,66$ nm após etilenoglicol (EG), corroborando a presença de argilomineral 2:1 expansível (Figura 12). Após o aquecimento a 110 °C, esse pico passou para $d=1,008$ nm (Figura 12) e nas temperaturas de 350 e 550 °C o pico se estabilizou a $d=0,999$ nm confirmando a presença de um argilomineral expansível do tipo esmectita (Figura 13). Esse pico apresentou pouca intensidade, provavelmente pelo metabasalto ter sido moído, quando depositado nas lâminas o que pode não ter tido uma ótima orientação das suas partículas

de modo a orientar os seus planos atômicos na distância Z, o que interfere na difração dos raios X.

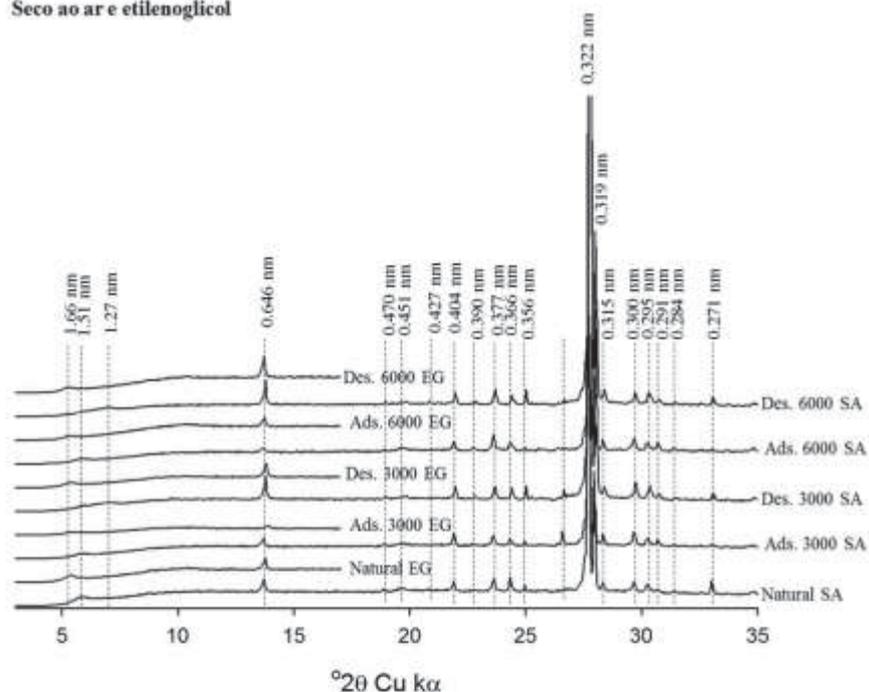
Quando o metabasalto (Figura 12) foi saturado com cobre e zinco (Ads.), ou seja, após adsorção/antes da dessorção, a amostra seca ao ar e saturadas com etileno glicol (EG) mantiveram os picos na posição $d=1,51$ nm e $d=1,66$ nm, respectivamente, comportamento similar ao material em estado natural (antes da adsorção).

Quando as lâminas foram submetidas à 110 °C, as amostras de metabasalto saturadas com cobre e zinco mantiveram a posição do pico a $d=1,51$ nm, comportamento diferente da situação antes da adsorção (natural). Isso demonstra a não contração das camadas como resposta ao aquecimento nessa temperatura. Já nas temperaturas mais altas de 350 e 550 °C observou-se um pico a $d=0,999$ nm para ambas as doses (Figura 13), demonstrando que a contração foi completa.

Após a dessorção (Des.) de Cu^{2+} e Zn^{2+} do metabasalto, os picos nos difratogramas de raios-X foram nas distâncias basais de $d=1,27$ nm e $d=1,66$ nm para as amostras seca ao ar e após solvatação com etileno glicol (Figura 12). O metabasalto depois da dessorção (DD) quando submetido às temperaturas de 110 , 350 e 550 °C apresentam picos a $d=1,24$, $d=0,999$ e $d=0,999$ nm respectivamente para ambas as doses de Cu^{2+} e Zn^{2+} (Figura 12 e 13).

Nas condições de seco ao ar, saturado com etileno glicol e submetido a temperaturas de 110 , 350 e 550 °C, o metabasalto apresentou o pico a $d=0,646$ nm, mais intenso para os tratamentos antes da adsorção e saturado e menos intenso após realizar a dessorção. Nos difratogramas das amostras secas ao ar (AS) têm-se os seguintes picos: $d=0,404$ nm, $d=0,390$ nm, $d=0,377$ nm, $d=0,366$ nm e $d=0,356$ nm. Esses picos demonstram a presença de diferentes minerais no metabasalto.

Seco ao ar e etilenoglicol



110°C

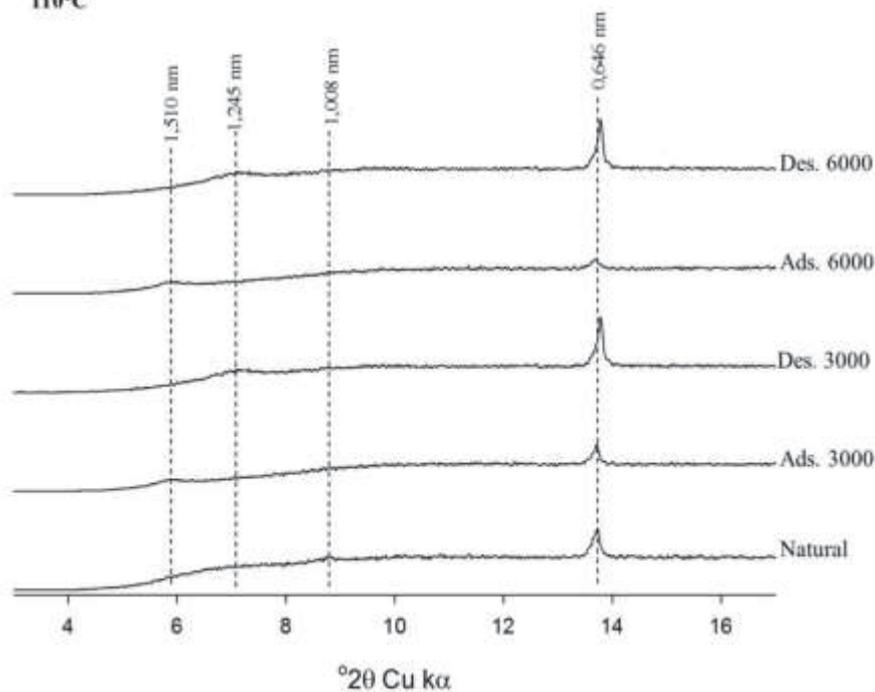


Figura 12 - Avaliação mineralógica por difração de raio-X do metabasalto saturado com Cu^{2+} e Zn^{2+} (Natural = Antes da adsorção; Ads. = Após a adsorção; Des = Após a dessorção; 3000 = 3000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2 ; 6000 = 6000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2) nas condições de seco ao ar, etilenoglicol e 110 °C.

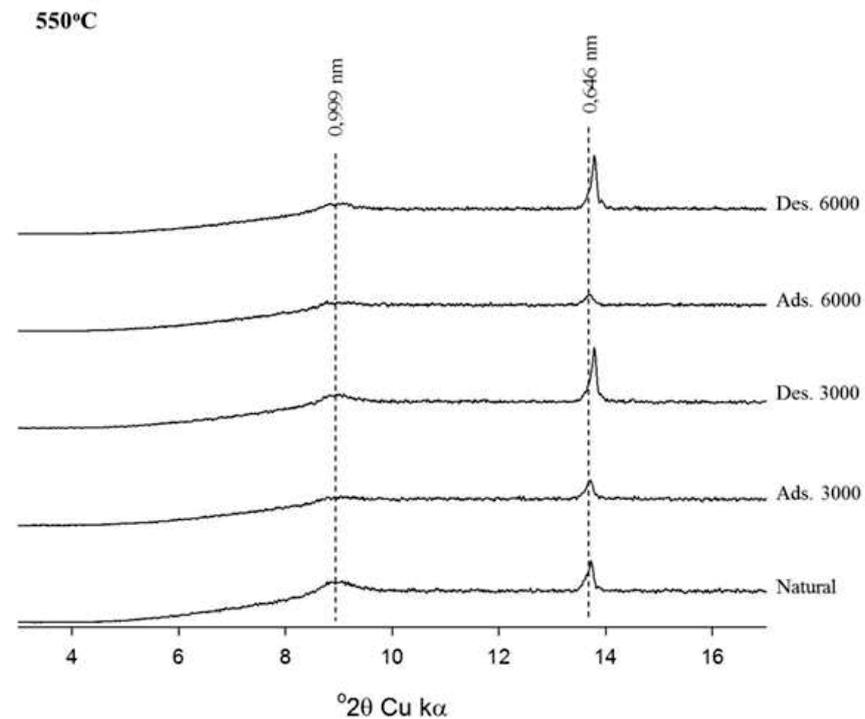
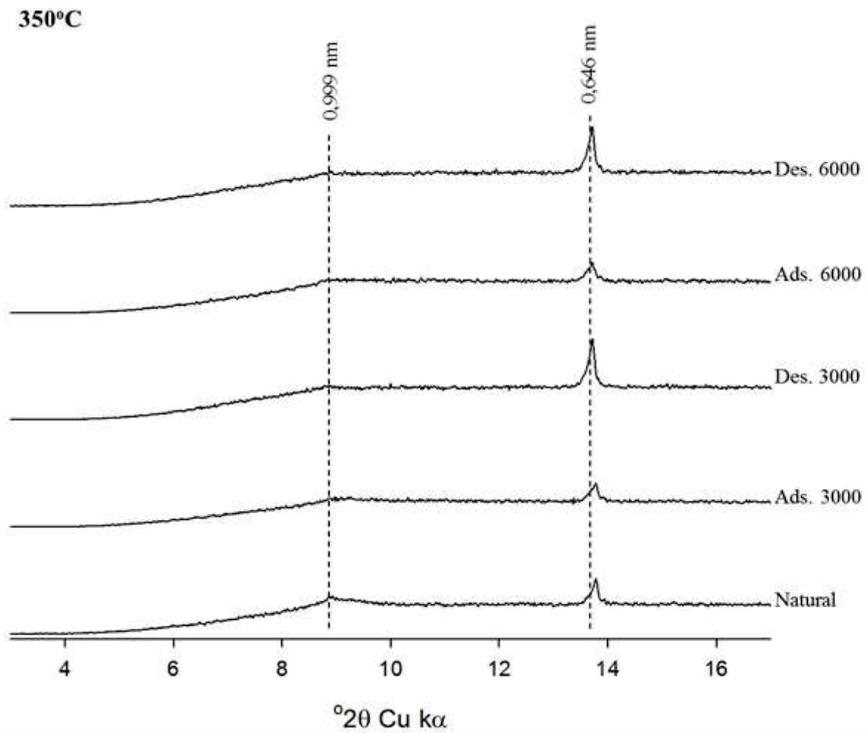


Figura 13 - Avaliação mineralógica por difração de raio-X do metabasalto saturado com Cu^{2+} e Zn^{2+} (Natural = Antes da adsorção; Ads. = Após a adsorção; Des = Após a dessorção; 3000 = 3000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2 ; 6000 = 6000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2) submetidos as temperaturas de 350 °C e 550 °C.

No comportamento mineralógico da montmorilonita (Figura 14), em estado natural no tratamento seco ao ar, observou-se o pico a $d=1,470$ nm. Após a adsorção com cobre e zinco, esse passou a $d=1,492$ nm e após a dessorção dos íons passou a $d=1,126$ nm. Quando a montmorilonita foi saturada com etileno glicol esse pico mantém-se em $d=1,619$ nm, antes, durante e após a sorção dos íons cobre e zinco, sendo que nos DRX após adsorvido a intensidade dos picos foi menor.

Quando a montmorilonita foi submetida a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ observou-se um pico a $d=1,425$ nm no tratamento natural (antes da adsorção), e a $d=1,456$ nm quando submetida a adsorção de cobre e zinco e outro a $d=1,337$ nm após a dessorção dos íons (Figura 14).

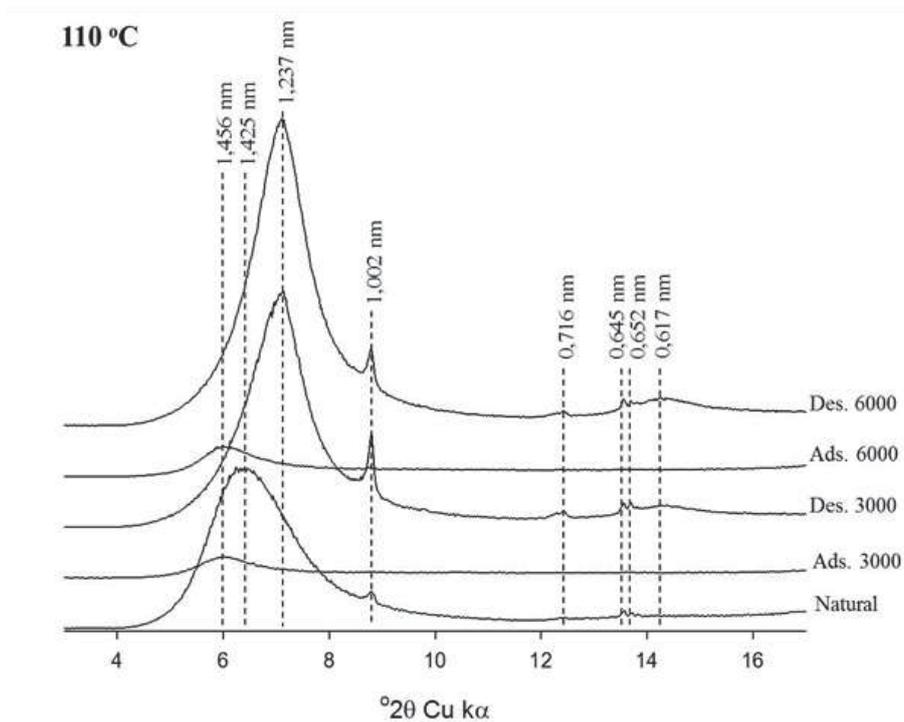
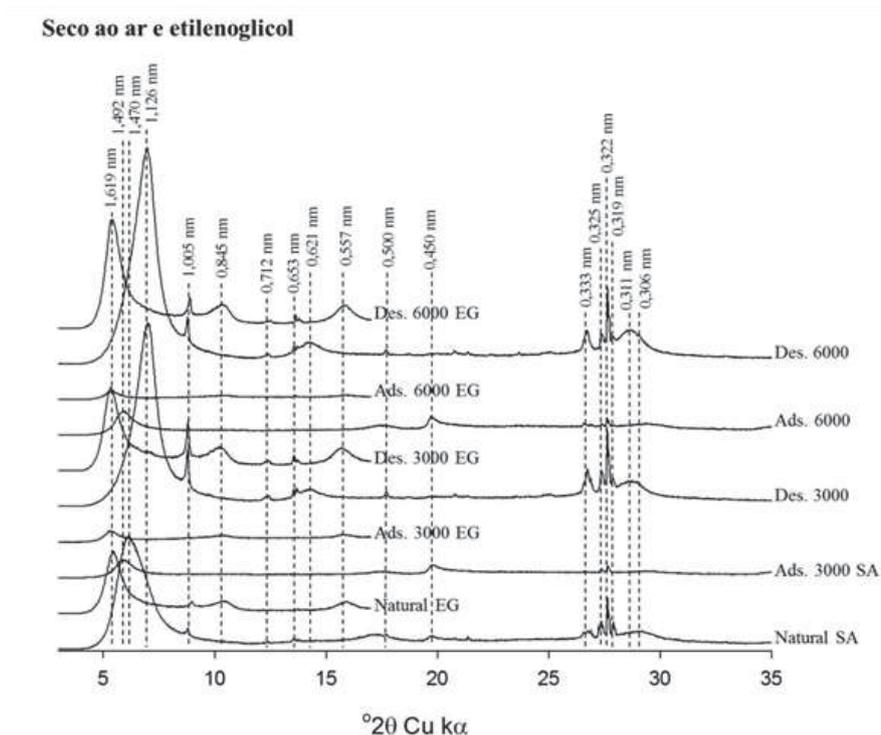


Figura 14 - Avaliação mineralógica por difração de raio-X da montmorilonita saturada com Cu^{2+} e Zn^{2+} (Natural = Antes da adsorção; Ads. = Após a adsorção; Des = Após a dessorção; 3000 = 3000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2 ; 6000 = 6000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2) nas condições de seco ao ar, etilenoglicol e 110 °C.

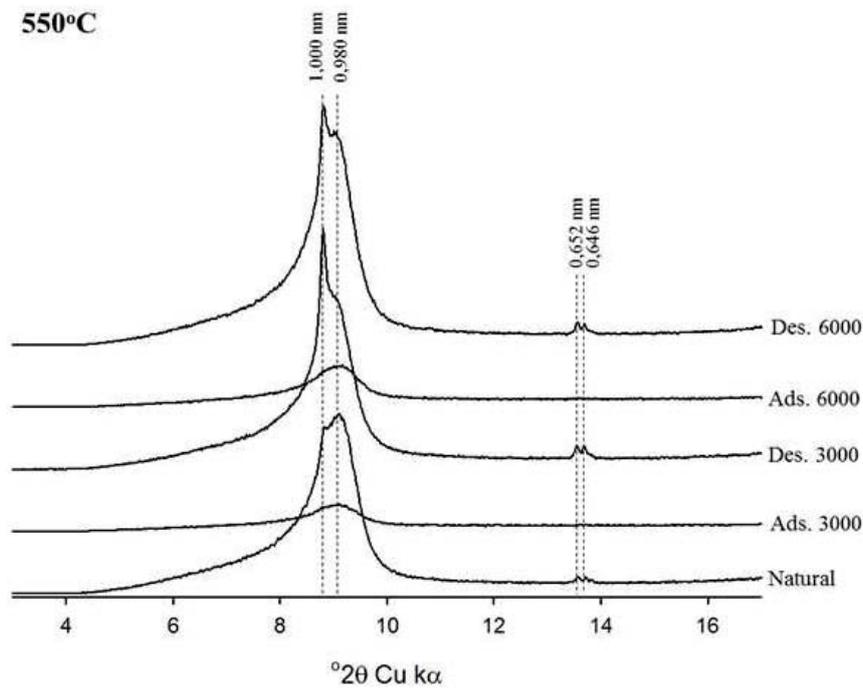
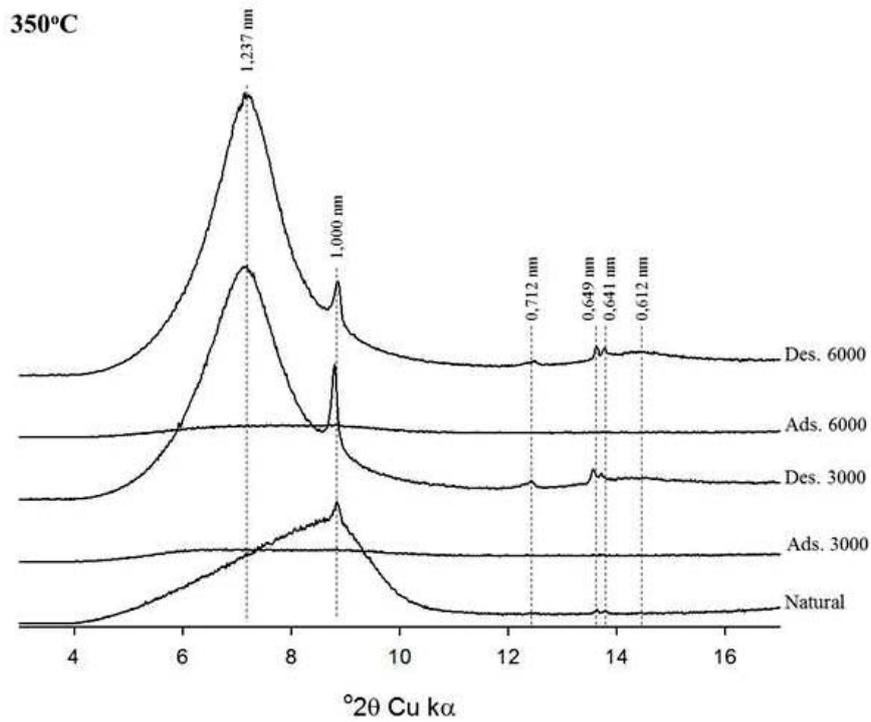


Figura 15 - Avaliação mineralógica por difração de raio-X da montmorilonita saturada com Cu^{2+} e Zn^{2+} (Natural = Antes da adsorção; Ads. = Após a adsorção; Des = Após a dessorção; 3000 = 3000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2 ; 6000 = 6000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2) submetidos as temperaturas de 350 °C e 550 °C.

Na temperatura de 350 °C a montmorilonita apresenta o pico a $d=1,000$ nm o que indica a contração da camada no tratamento natural, antes da adsorção com cobre e zinco. Para a mesma temperatura, a montmorilonita apresentou um pico pouco intenso de $d=1,237$ nm quando ocorreu a adsorção de cobre e zinco e, após a dessorção, o pico se manteve a $d=1,237$ nm com maior intensidade (Figura 15).

Quando submetido a 550 °C a montmorilonita apresentou o pico na distância de $d=0,980$ nm no estado natural, antes da adsorção e após dessorção, demonstrando o fechamento da entrecamada. Quando submetidos à adsorção dos íons, os picos da montmorilonita se apresentaram com menor intensidade que em estado natural e após a dessorção dos íons (Figura 15).

A illita (Figura 16) apresentou o pico na distância de $d=1,003$ nm no tratamento seco ao ar e etileno glicol. Esses picos não apresentaram alterações de comportamento mineralógico no tratamento seco ao ar antes, durante e após a sorção. Quando submetido a temperatura de 110 °C o pico a $d=1,003$ nm se manteve inalterado, havendo pequeno deslocamento para as distâncias de $d=0,718$ e $d=0,651$ nm.

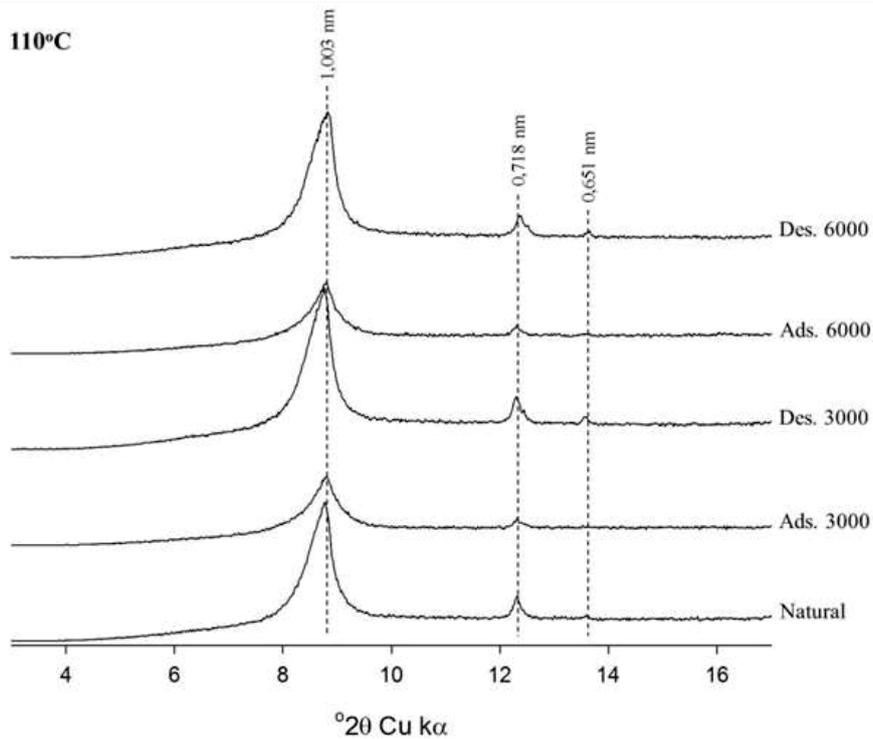
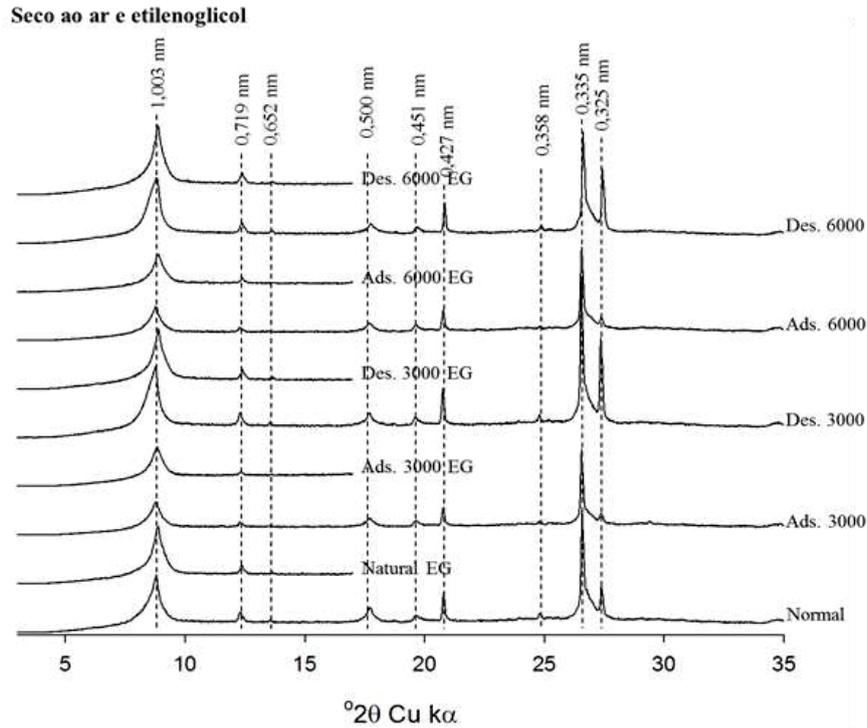


Figura 16 - Avaliação mineralógica por difração de raio-X da ilita saturada com Cu^{2+} e Zn^{2+} (Natural = Antes da adsorção; Ads. = Após a adsorção; Des = Após a dessorção; 3000 = 3000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2 ; 6000 = 6000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2) nas condições de seco ao ar, etilenoglicol e 110 °C.

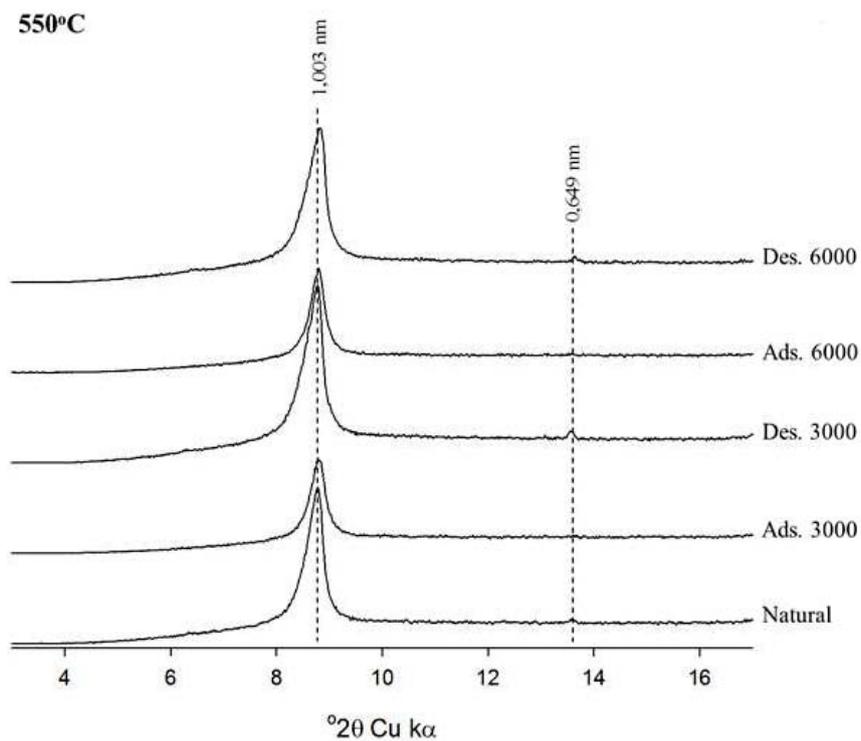
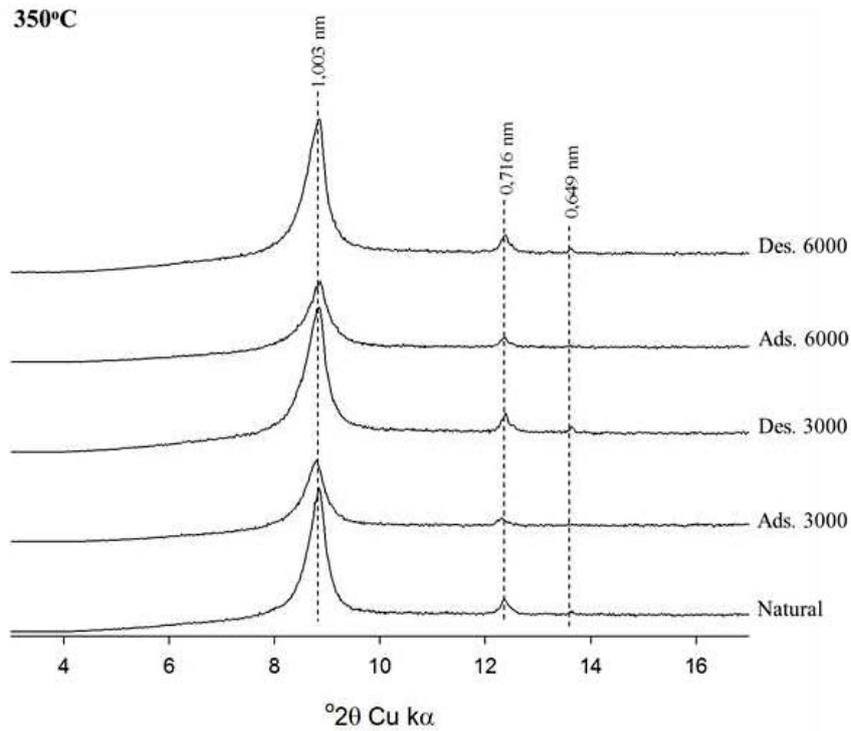


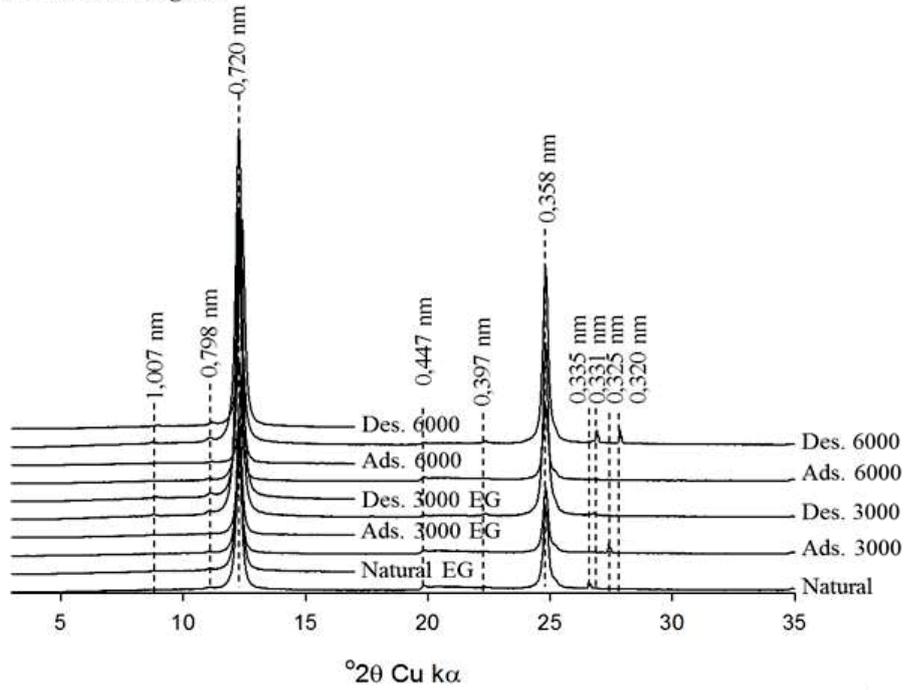
Figura 17 - Avaliação mineralógica por difração de raio-X da ilita saturada com Cu^{2+} e Zn^{2+} (Natural = Antes da adsorção; Ads. = Após a adsorção; Des = Após a dessorção; 3000 = 3000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2 ; 6000 = 6000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2) submetidos as temperaturas de 350 °C e 550 °C.

Quando a illita foi submetida à 350 °C o pico a $d=1,003$ se manteve inalterado, e novamente ocorreu deslocamento nos picos para as posições de $d=0,716$ e $d=0,649$. A 550 °C permaneceram os picos a $d=1,003$ e $0,649$ nm, desaparecendo o pico a $d=0,716$ nm (Figura 17). Esse comportamento corrobora a presença de caulinita na amostra. Os materiais da Sociedade de Mineralogia não apresentam pureza de 100%, uma vez que na extração do argilomineral outros minerais podem estar misturados na própria mina como contaminantes.

A caulinita apresentou os picos com distância de $d=1,007$, $d=0,798$ e $0,720$ nm nos tratamentos seco ao ar, etileno glicol, 110 °C (Figura 18) e 350 °C (Figura 19) para esse argilomineral de referência não ocorreram modificações na mineralogia antes, durante e após sorção de cobre e zinco.

Quando submetida a temperatura de 550 °C os picos $d=0,798$ e $0,720$ nm desaparecem, corroborando a presença de caulinita. Já o pico a $d=1,007$ nm apesar de menos intenso permaneceu após a adsorção dos íons, o que pode denotar a presença de pequena quantidade de illita como contaminante da amostra (Figura 19).

Seco ao ar e etilenoglicol



110°C

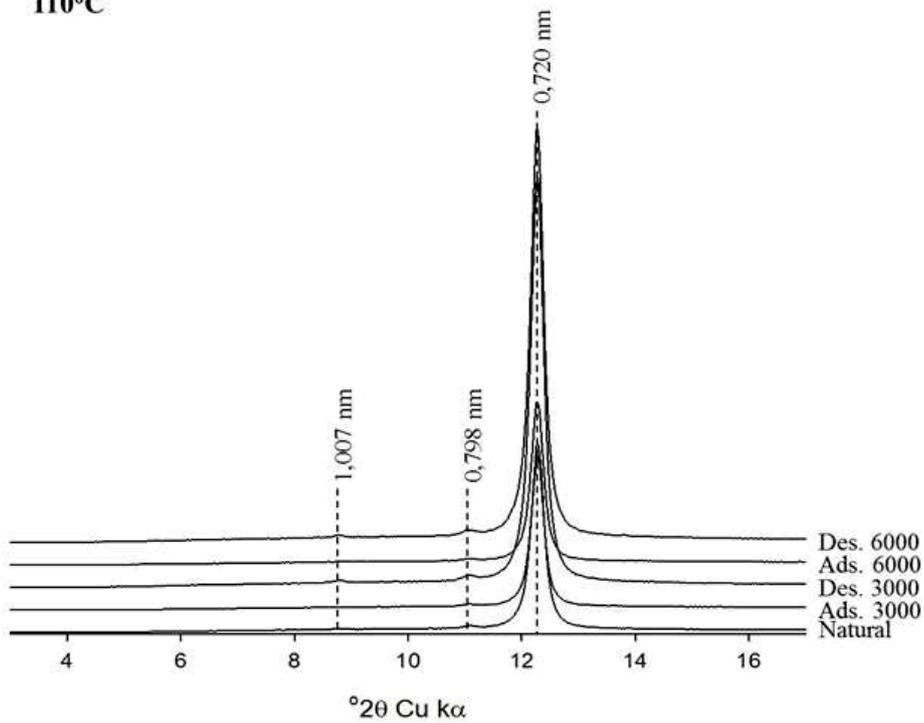


Figura 18 - Avaliação mineralógica por difração de raio-X da caulinita saturada com Cu^{2+} e Zn^{2+} (Natural = Antes da adsorção; Ads. = Após a adsorção; Des = Após a dessorção; 3000 = 3000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2 ; 6000 = 6000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2) nas condições de seco ao ar, etilenoglicol e 110 °C.

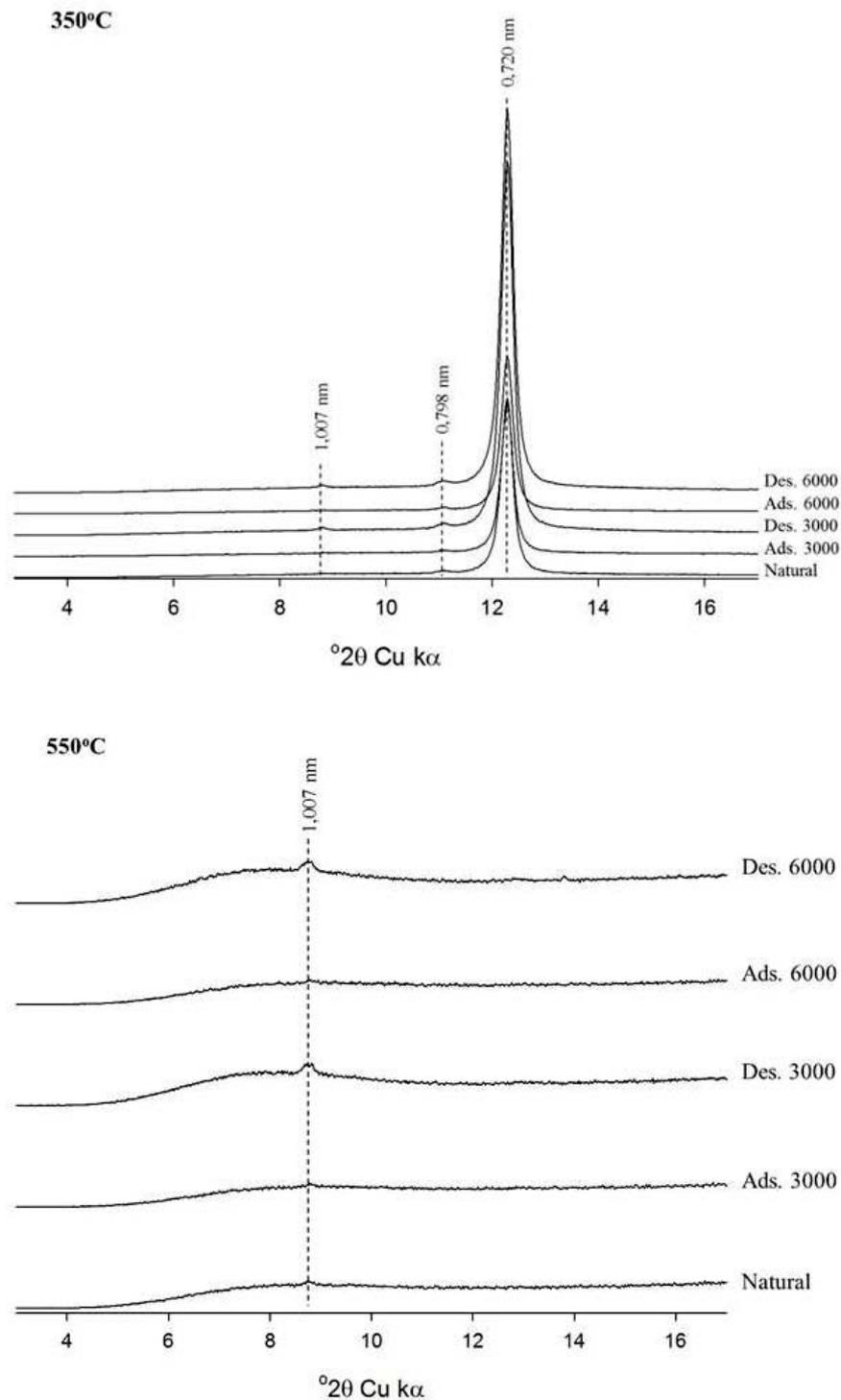


Figura 19 - Avaliação mineralógica por difração de raio-X da caulinita saturada com Cu^{2+} e Zn^{2+} (Natural = Antes da adsorção; Ads. = Após a adsorção; Des = Após a dessorção; 3000 = 3000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2 ; 6000 = 6000 mg/kg de CuCl_2 e ZnCl_2) submetidos as temperaturas de 350 °C e 550 °C..

5 DISCUSSÃO

Os resultados aqui apresentados mostraram, que o metabasalto apresentou adsorção de cobre superior nas duas doses testadas (3000 e 6000 mg/kg) e de zinco igualou-se a montmorilonita na menor dose comparados a illita e caulinita. Já, na dose de 6000 mg/kg a adsorção de zinco foi maior para a montmorilonita seguida pelo metabasalto, illita e caulinita (Figura 6). O metabasalto apresentou também uma dessorção mais prolongada dos íons no tempo, ou seja, uma dessorção mais lenta que os demais materiais (Figura 9). O teor prontamente dessorvível (α) de cobre e zinco foi menor no metabasalto que nos argilominerais de referência, com exceção da caulinita na menor dose (Tabela 4). O comportamento mineralógico do metabasalto respondeu aos testes de sorção, onde a adsorção de cobre e zinco retardou o fechamento das entrecamadas das esmectitas presentes no metabasalto (Figuras 12 e 13). Esse fenômeno também foi verificado na montmorilonita (Figura 14) quando submetidos ao aquecimento de 110 °C, demonstrando que o cobre e o zinco acessaram as entrecamadas dos argilominerais expansíveis. Nesse sentido, a discussão abordará o comportamento químico de materiais naturais frente a saturação com Cu^{2+} e Zn^{2+} à luz do comportamento mineralógico antes e após a adsorção dos íons e após a dessorção dos íons.

5.1 Comportamento químico do metabasalto em relação aos argilominerais de referência quanto à sorção de cobre e zinco

A maior adsorção de cobre ocorreu no metabasalto, seguido da illita, montmorilonita e caulinita (Figura 6). Isso se deve a presença de minerais reativos no metabasalto (MEUNIER et al., 1988). Esses minerais apresentam cargas negativas capazes de adsorverem Cu^{2+} e Zn^{2+} nas bordas dos argilominerais conforme verificado por Kukkadapu e Kevan (1988) e nos espaços das entrecamadas dos argilominerais 2:1 (CHOY; YOON; JUNG, 2002).

Para o zinco, a adsorção no metabasalto e na montmorilonita foram similares na dose de 3000 mg/kg e superior na montmorilonita na dose de 6000 mg/kg (Figura 6), demonstrando que a presença de argilominerais do tipo 2:1 expansíveis é o fator preponderante na adsorção de zinco, já que a illita, que é do tipo 2:1 não expansível,

apresentou menor adsorção deste metal. Na illita, houve trocas catiônicas entre K^+ na entrecamada e os íons adicionados na solução (Cu^{2+} e Zn^{2+}). O fenômeno de troca foi confirmado pelos teores de potássio liberados para a solução após a adsorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} (Figura 8). Dessa forma, o cobre e o zinco que estavam em maior concentração na solução foram adsorvidos nas cargas negativas de superfície, após a troca por outros cátions ligados aos argilominerais como o K^+ na illita.

A adsorção de cobre e zinco podem também ter sido realizadas por cargas eletrostáticas variáveis favorecidas pelos valores de pH após adsorção (Tabela 3) uma vez que o pH está acima do ponto de carga zero (PCZ) aumentando as cargas negativas, e assim, a capacidade de troca de cátions. Em argilominerais como a caulinita a capacidade de troca de cátions é menor comparada aos demais materiais estudados (Tabela 1). A caulinita apresenta uma baixa adsorção e conseqüentemente baixa dessorção de cobre devido à característica do argilomineral do tipo 1:1 com baixa ASE e baixa CTC, assim apresentou rápida estabilização na curva de dessorção sequencial do cobre.

Com o aumento da concentração de 3000 para 6000 mg/kg, a adsorção também pode ter sido influenciada pela força iônica da solução, proporcionando um aumento da adsorção dos íons em todos os materiais (Figura 6). Porém, não se pode atribuir a força iônica como um fator relevante, já que não foi testado variação de força iônica para a mesma concentração do metal. Íons que formam complexos do tipo esfera externa mostram diminuição na adsorção com o aumento da força iônica, enquanto que íons como o cobre que formam complexos de esfera interna apresentam aumento ou ausência de efeito na adsorção com o aumento da força iônica (McBRIDE, 1997). A adsorção de cobre e zinco aumentou devido a menor interação repulsiva entre as cargas negativas da superfície das partículas e as cargas negativas do íon, pois os íons eletrolíticos formam um escudo sobre a superfície carregada, em alta concentração salina (HIEMSTRA; VAN RIEMSDIJK, 1999).

O metabasalto apresentou dessorção mais lenta em comparação a illita e montmorilonita, considerando que adsorveu a maior quantidade de cobre nas doses de 3000 e 6000 mg/kg e de zinco na dose de 3000 mg/kg. O teor prontamente disponível de Cu^{2+} e de Zn^{2+} nos ensaios de dessorção foi menor para a illita e a montmorilonita (Tabela 4), demonstrando que o metabasalto tem alto potencial de utilização para fins de retenção

e liberação lenta de íons. A curva de dessorção do cobre no metabasalto na dose de 6000 mg/kg (Figura 9) ficou abaixo da illita e montmorilonita. O metabasalto apresentou uma liberação mais lenta de íons quando comparado aos materiais de referência, o que sugere também seu uso como fonte de cobre e zinco de liberação lenta para solos deficientes em cobre e zinco. Observa-se semelhança nas curvas de dessorção de cobre do metabasalto e da montmorilonita (Figura 9), isso porque a composição do metabasalto assemelha-se em termos de argilominerais expansíveis de alta reatividade como também há semelhança entre os sítios de cargas.

Em sistema competitivo de íons, Sheikhsosseini, Shirvani e Shariatmadari (2013) observaram que o Cu^{2+} é mais adsorvido do que o Zn^{2+} nos minerais palygorskita e sepiolita. Em argilas montmoriloníticas o cobre apresentou maior capacidade competitiva devido à maior força de ligação relativa, eletronegatividade e constante de hidrólise e menor potencial de ionização (SDIRI et al., 2012). O Cu^{2+} e o Zn^{2+} estão juntos na solução, então, não se sabe qual possui maior interferência na avaliação mineralógica. Baghernejad, Javaheri e Moosavi (2015) relataram que embora o raio iônico de Cu^{2+} seja semelhante ao de Zn^{2+} (cerca de 0,07 nm), o efeito da adsorção de Zn^{2+} na difração de raios-X de minerais de argila foi menor que o de Cu^{2+} .

Nesse sentido, os resultados sugerem que a maior parte do cobre e zinco adicionados estejam adsorvidos por alta energia nas entrecamadas dos argilominerais expansíveis devido a substituição isomórfica nas lâminas octaédricas das esmectitas. Minkina et al. (2017) relatam que os cátions Cu^{2+} adsorvidos pelo solo podem deslocar alguns íons Al^{3+} nas posições octaédricas de minerais argilosos. Se o cátion substituído é um íon de metal de transição, como o cobre e zinco, o complexo na camada intermédia poderia ser facilmente formado por reação com os ligantes (CARRADO; WASSERMAN, 1996). Nos grupos funcionais de superfície originados pela dissociação do grupamento hidroxila, a adsorção de cobre pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes e eletrostáticas (SELIM, 1992).

5.2 Comportamento mineralógico do metabasalto em relação aos argilominerais de referência quanto à sorção de cobre e zinco

O comportamento mineralógico dos materiais foi sensível frente ao fenômeno de sorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} . A adsorção de cobre e zinco no metabasalto ocorre com a presença de água, ou seja com íons hidratados. O metabasalto natural (antes da adsorção) quando submetido a 110 °C apresenta entrecamadas mais fechadas (com distância de $d=1,51$ nm; Figura 12), do que quando submetida a adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} (condição saturada). Após a dessorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} as entrecamadas retornam a posições com menores distâncias (Figura 12). Baghernejad, Javaheri e Moosavi (2015) observaram em solo que após à adsorção de Cu^{2+} , o pico referente a argilominerais expansíveis de $d=1,41$ nm foi deslocado para $d=1,46$ nm. Carrado e Wasserman (1996) relatam que o espaço entrecamada também é normalmente ocupado por água solvatada e moléculas polares. Nesse sentido, o comportamento observado nesse estudo foi corroborado pela literatura e demonstra que os íons presentes na solução interferem no fechamento da entrecamada dos argilominerais 2:1 expansíveis. Isso porque o espaçamento da entrecamada dos argilominerais varia com a natureza do cátion trocado, do grau de solvatação e do tamanho e geometria das moléculas (CARRADO; WASSERMAN, 1996).

Os íons cobre e zinco quando hidratados são maiores que quando não hidratados, assim, ao perder água quando submetido as temperaturas 350 e 550 °C os íons diminuem seus raios e forçam o fechamento das entrecamadas (Figura 13). Nos DRX esse fenômeno é indicado pelo deslocamento do pico de $d=1,510$ nm no metabasalto com cobre e zinco adsorvido a 110 °C a $d=0,999$ nm em todos os tratamentos do metabasalto submetidos a 350 e 550 °C (Figura 13). A forma de cobre e zinco hidratada também ocorre na montmorilonita, sendo que o mesmo acontece no tratamento de 110 °C, onde a montmorilonita apresenta menor distância de entrecamadas no tratamento natural (antes da adsorção) do que quando submetida a adsorção de cobre e zinco, apresentando a entrecamada mais fechada após a dessorção dos íons (Figura 14). Assim, a presença de cobre e zinco não permite um fechamento completo das entrecamadas, quando submetido a 110 °C, comparada ao tratamento natural sem cobre e zinco (Figura 13).

No entanto, após a dessorção dos íons, observa-se uma menor distância de entrecamadas que ocorre devido a remoção de outros íons presentes nas entrecamadas,

tais como o K^+ por troca iônica com Cu^{2+} e Zn^{2+} (Figura 13). A caulinita e a illita não apresentaram diferença nas distâncias basais dos picos (Figuras 16 a 19), devido ao tipo de mineral não ser expansível. Desta forma não houve influência nos espaços internos desses argilominerais pelo contato com duas concentrações de cobre e zinco.

A adsorção de cobre e zinco promovem picos menos intensos observados em DRX para os argilominerais contidos no metabasalto e na montmorilonita em condição natural ou após a dessorção (Figuras 12 a 15). Em solos contendo esmectita um comportamento similar também foi observado por Baghernejad, Javaheri e Moosavi (2015), provavelmente quando ocorre a formação de complexos de esfera interna de cobre e zinco o mineral altera a densidade de átomos do plano da estrutura que o originou, diminuindo a difração dos raios-X, o que diminui a intensidade do pico ou mesmo sua supressão em DRX.

Por fim, o metabasalto apresentou potencial de uso como agente de fixação de Cu e Zn em soluções contaminadas. O comportamento químico e mineralógico sugere que se trata de um material capaz de promover adsorção de cobre e zinco como também de liberação lenta desses íons. O estudo do metabasalto na adsorção de cobre e zinco abre a possibilidade de estudos com outros metais pesados, uma vez que demonstra potencial de adsorção. Qi et al. (2016) estudaram o uso de sedimentos basálticos, como barreiras geológicas, demonstrando sua eficiência na adsorção de metais como Zn e Cd. A utilização do material metabasalto pode ser aplicada na criação de filtros de águas residuais provenientes de dejetos oriundos de qualquer fonte poluidora que contenham cobre e zinco. A possível aplicação de metabasalto diretamente ao solo ou na água adsorvendo os íons cobre e zinco, pode agir como fixador e retardador da transferência de íons dos solos aos sistemas aquáticos. Além disso, o metabasalto é um resíduo da extração da pedra ametista em várias partes do mundo, sendo um problema ambiental no sul do Brasil (HARTMANN, 2010, p. 16). O metabasalto após saturação com Cu^{2+} e Zn^{2+} pode ser utilizado como uma fonte de fertilizante para solos deficientes destes íons, por que são considerados micronutrientes essenciais para as plantas, segundo Falchuk (1977), quando encontrados nas concentrações ideais no solo.

6 CONCLUSÃO

O metabasalto apresenta capacidade de adsorção de cobre superior aos argilominerais de referência testados (montmorilonita, illita e caulinita) e de zinco superior a illita e caulinita. O metabasalto desorve Cu^{2+} e Zn^{2+} mais lentamente que os outros materiais testados. O fenômeno de sorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} no metabasalto e na montmorilonita é seguido de diferentes comportamentos mineralógicos, principalmente relacionados ao processo de expansão/contração das entrecamadas dos argilominerais de tipo 2:1 contidos nos materiais. Isso indica que a presença de argilominerais de tipo 2:1 como esmectitas com potencial de expansão das entrecamadas são os principais responsáveis pela capacidade de sorção de íons.

Nosso estudo permite, ainda, sugerir a possibilidade do uso do metabasalto moído como agente descontaminante de águas com metais ou após enriquecido com nutriente ser usado como fornecedor de nutrientes (em especial Cu^{2+} e Zn^{2+}) com liberação lenta para solos agrícolas deficientes nesses elementos.

REFERÊNCIAS

AL-RASHDI, T. T.; SULAIMANAN, H. Bioconcentration of heavy metals in alfalfa (*Medicago sativa*) from farm soils around sohar industrial area in Oman. **Procedia**, v. 5, p. 271-278, 2013.

ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**, v. 7, n. 1, p. 167-180, 2000.

ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 17-27, 2002.

BAGHERNEJAD, M.; JAVAHERI, F.; MOOSAVI, A. A. Adsorption isotherms of copper and zinc in clay minerals of calcareous soils and their effects on X-ray diffraction. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 61, n. 8, p. 1061-1077, 2015.

BEAR, F. E. **Chemistry of the Soil**. 2 ed. New York: Reinhold Publishing, 1965. 515 p.

BENTAHAR, Y.; HUREL, C.; DRAOUI, K.; KHAIROUN, S.; MARMIER, N. Adsorptive properties of Moroccan clays for the removal of arsenic from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 385–392, 2016.

BORTOLUZZI, E.C.; POLETO, C. Qualidade de sedimentos. In: POLETO, C., MERTEN, G. H. **Metodologias para estudo de sedimentos: ênfase na proporção e na natureza mineralógica das partículas**. 2 ed. Porto Alegre: ABRH, 2013. p. 35-90.

BOURLIVA, A.; CHRISTOPHORIDIS, C.; PAPADOPOULOU, L.; GIOURI, K.; PAPADOPOULOS, A.; MITSIKA, E.; FYTIANOS, K. Characterization, heavy metal content and health risk assessment of urban road dusts from the historic center of the city

of Thessaloniki, Greece. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 38, p. 1-24, 2016.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. **Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification**. 2 ed. London: Mineralogical Society, 1980. 495 p.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, R. S.; ANTUNES, A. S.; SÁ, J. J. G. de; MARQUES, M.; CURI, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1311-1318, 2007.

CARRADO, K. A.; WASSERMAN, S. R. Stability of Cu (II) – and Fe(III)–Porphyrins on montmorillonite clay: An x-ray absorption study. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 219-225, 1996.

CARTER, D. L.; HEIMAN, R.; GONZALES, C. L. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. **Soil Science**, v. 100, p. 356-360, 1965.

CHANG, A. C.; PAGE, A. L; WARNEKE J. E.; GRGUREVIC, E. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. **Jounal Environmental Quality**, v. 13, n. 1, p. 33-38, 1994.

CHEN, Y. M.; GAO, J. B.; YUAN, Y. Q.; MA, J.; SHEN, Y. Relationship between heavy metal contents and clay mineral properties in surface sediments: Implications for metal pollution assessment. **Continental Shelf Research**, v. 124, p. 125-133, 2016.

CHOY, J. H.; YOON, J. B.; JUNG, H. Polarization-dependent X-ray absorption spectroscopic study of [Cu(cyclam)]²⁺-intercalated saponite. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 106, 11120-11126, 2002.

COSTA, P. O. S. **Avaliação em laboratório do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe, BA**. 2002. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2002.

D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzopireno em solo por isotermas de sorção. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 657-661, 2006.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.

ELY, A.; BAUDUA, M.; BASLYA, J.P.; KANKOUB, M.O.S.A.O. Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate Microcapsules. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 405-409, 2009.

FACCHINELLI, A.; SACCHI, E.; MALLIN, L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 313-324, 2001.

FALCHUK, K.H.; ULPINO, L.; MAZUS, B.; VALEE, B.L. E. gracilis RNS polymerase. I. A zinc metalloenzyme. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 74, p. 1206-1212, 1977.

FJAR, E.; HOLT, R. M.; RAAEN, A. M.; RISNES, R.; HORSRUD, P. **Petroleum Science: Petroleum Related Rock Mechanics**. 2 ed. Norway: Elsevier Press, 2008. 514 p.

GEE, G.W., BAUDER, J.W. Methods of soil analysis. In: KLUTE, A. **Particle-size analysis**. 1 ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 383-411.

GÉRARD, F. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils - A myth revisited. **Geoderma**, v. 262, p. 213 – 226, 2016.

GHORBANZADEH, N.; JUNG, W.; HALAJNIA, A.; LAKZIAN, A.; KABRA, A. N.; JEON, B. H. Removal of arsenate and arsenite from aqueous solution by adsorption on clay minerals. **Geosystem Engineering**. 2015. DOI: 10.1080/12269328.2015.1062436. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/12269328.2015.1062436>>. Acesso em 05 mar 2017.

GRATTAN, J. P.; ADAMS, R. B.; FRIEDMAN, H.; GILBERTSON, D. D.; HAYLOCK, K. I.; HUNT, C. O.; KENT, M. The first polluted river? Repeated copper contamination of fluvial sediments associated with Late Neolithic human activity in southern Jordan. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 247-257, 2016.

GRAY, C. W.; MCLAREN, R. G.; ROBERTS, A. H. C.; CONDRON, L. M. Sorption de cadmium from some New Zealand soils: Effect of pH and contact time. **Australian Journal of Soil Research**, v. 36, p. 199-216, 1998.

GRIM, R. E. **Mineralogy**. 2 ed. London: McGraw-Hill Press, 1968, 596 p.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T., Definition of Clay and Clay mineral: joint report of the aipea and CMS nomenclature committees. **Clay Minerals**, v. 30, p. 257-269, 1995.

HARTMANN, L. A. Geodos com ametistas formados por água quente no tempo dos dinossauros. In: HARTMANN, L. A. **Geologia da riqueza do Rio Grande do Sul em geodos de Ametista e Ágata**. 1 ed. Porto Alegre: UFRGS. 2010. p. 15-26.

HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 210, p. 182-193, 1999.

HOOG, D. S.; McLAREN, R. G.; SWIFT, R. S. Desorption of Copper from Some New Zealand Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 57, n. 2, p. 361-366, 1993.

JI, M.; SU, X.; ZHAO, Y.; QI, W.; WANG, Y.; CHEN, G.; ZHANG, Z. Effective adsorption of Cr(VI) on mesoporous Fe-functionalized Akadama clay: optimization, selectivity, and mechanism. **Applied Surface Science**, v. 344, p. 128–136, 2015.

JORDÃO, C. P.; ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R.; ALVAREZ, V. H. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 5-11, 2000.

KANG, F.; GE, Y.; HU, X.; GOIKAVI, C.; WAIGI, M. G.; GAO, Y.; LING, W. Understanding the sorption mechanisms of aflatoxin B1 to kaolinite, illite, and smectite clays via a comparative computational study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 80-87, 2016.

KHAN, T. A.; SINGH, V. V. Removal of cadmium (II), lead (II), and chromium (VI) ions from aqueous solution using clay. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 92, p. 1435–1446, 2010.

KING, L. D. Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. **Journal of Environmental Quality**, v. 17, n. 239-246, 1998.

KUKKADAPU, R. K., KEVAN, L. Synthesis and electron spin resonance studies of copper-doped alumina-pillared montmorillonite clay. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, p. 6073-6078, 1988.

LIMA, D. M. **Sorção e deslocamento miscível da atrazina em amostras de latossolos**. 2004. 110 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; ACETO, M.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 537-546, 2006.

MATOS, A. T.; COSTA, L. M.; FONTES, M. P. F.; MARTINEZ, M. A. Retardation factors and the dispersion-diffusion coefficients of Zn, Cd, Cu and Pb in soils from Viçosa-MG, Brazil. **Transaction of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p. 903-910, 2001.

McBRIDE, M. B. A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, p. 598-608, 1997.

McKEAN, S. J.; WARREN, G. P. Determination of phosphate desorption characteristics in soils using successive resin extractions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 27, p. 2397-2417, 1996.

MELO, V. F.; FONTES, M. P. F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de Fe e de Al de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 19-32, 2001.

MENEZES, R. R. Caracterização de argilas bentoníticas do município de Sussego, Paraíba, Brasil. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 3, n. 2, p. 36-43, 2008.

MEUNIER, A.; FORMOSO, M. L. L.; PATRIER, P.; CHIES, J.O. Altération hydrothermale de roches volcaniques liée à la genèse des améthystes - Bassin du Paraná - Sud du Brésil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 2, p. 127-142, 1988.

MINKINA, T. M.; PINSKII, D. L.; BAUER, T. V.; NEVIDOMSKAYA, D. G., MANDZHIEVA, S. S.; SUSHKOVA, S. N. Sorption of Cu by chernozems in southern Russia. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 174, p. 107-112, 2017.

MITCHEL, J. K.; SOGA, K. **Fundamentals of Soil Behavior**. 3 ed. Wiley: Wiley Press, 2005. 559 p.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 28, p. 965-971, 2004.

NICHOLSON, F. A.; SMITH, S. R.; ALLOWAY, B. J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B. J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **The Science of the Total Environment**, v. 311, p. 205-219, 2003.

NUNES, J. M. G. **Caracterização de resíduos e produtos da britagem de rochas basálticas e avaliação da aplicação na rochagem**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração) - Centro Universitário La Salle, Unilasalle, Canoas, 2012.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; COSTA, E. T. de S.; LIMA, J. M. de; SÁ, J. J. G. de; MARQUES, M.; FIGUEIREDO, L. F. P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 819-826, 2007.

PLASKA, A. G.; MAJDAN, M.; PIKUS, S.; STERNIK, D. Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 140-150, 2012.

QI, S.; XUE, Q.; NIU, Z.; ZHANG, Y.; LIU, F. Chen H. Investigation of Zn²⁺ and Cd²⁺. Adsorption Performance by Different Weathering Basalts. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 227, n. 4, p. 126-142, 2016.

RAMOS, M. C.; LÓPEZ-ACEVEDO, M. Metals in vineyard soils of the Penedès area (NE Spain) after compost application. **Journal of Environmental Management**, v. 78, p. 209-215, 2006.

RIGHI, D.; TERRIBILE, F.; PETIT, S. Low-charge to high-charge beidellite conversion in a Vertisol from South Italy. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, p. 495-502, 1995.

SDIRI, A.; HIGASHI, T.; CHAABOUNI, R.; JAMOSSI, F. Competitive removal of heavy metals from aqueous solutions by montmorillonitic and calcareous Clays. **Water Air & Soil Pollution**, v. 223, p. 1191-1204, 2012.

SELIM, H. M. Modelling the transport and retention of inorganics in soils. **Advances in Agronomy**, v. 47, p. 331-384, 1992.

SHEIKHHOSSEINI, A.; SHIRVANI, M.; SHARIATMADARI, H. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. **Geoderma**, v. 192, p. 249-253, 2013.

SHEN, B.; CHEN, J.; YUE, S. Removal of elemental mercury by titanium pillared clay impregnated with potassium iodine. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 203, p. 216-223, 2015.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA H. C. Argilas bentônicas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F. Copper adsorption in tropical oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 46, n. 4, p. 529-536, 2003.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soil of Southwestern. **Australian Journal of Soil Science**, v. 43, p. 77-98, 1992.

SODRÉ, F.; LENZI, E. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, p. 324-330, 2001.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267 p.

THE CLAY MINERALS SOCIETY. **Source clay physical/chemical data**. Disponível em: <<https://www.agry.purdue.edu/cjohnston/sourceclays/chem.htm/>>. Acesso em: 06 jul. 2016.

TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; GUERRA, H. O. C. Mobilidade do zinco e do cobre em Argissolo com aplicação de argila bentonita. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 9, p. 938-945, 2012.

TREVINO, J. C. M.; COLES, C.A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on Ph. **Applied Clay Science**, v. 23, p. 133–139, 2003.

TURAN, N. G.; ELEVLI, S.; MESCI, B. Adsorption of copper and zinc ions on illite: Determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments. **Applied Clay Science**, v. 52, p. 392-399, 2011.

VALLADARES, G. S.; AZEVEDO, E. C. D.; CAMARGO, O. A. D.; GREGO, C. R., RASTOLDO, A. M. C. S. Variabilidade espacial e disponibilidade de cobre e zinco em solos de vinhedo e adjacências. **Bragantia**, v. 68, p. 733-742, 2009.

VELI, S.; ALYUZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 226-233, 2007.

VITANOVIĆ, E.; VIDAČEK, Z.; KATALINIĆ, M.; KAČIĆ, S.; MILOŠ, B. Copper in surface layer of Croatian vineyard soils. **Journal of Food Agriculture and Environment**, v. 8, n. 1, p. 268-274, 2010.

WEAVER, C. E.; POLLARD, L. D. **Developments in Sedimentology: The chemistry of clay minerals**. 15 ed. Georgia: Elsevier Scientific Publishing Company, 1973. 213 p.

ZACARONI, L. M.; MAGRIOTIS, Z. M.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, W. D.; MENDONÇA, J. G.; VIEIRA, S. S.; NELSON, D. L. Natural clay and commercial activated charcoal: properties and application for the removal of copper from cachaça. **Food Control**, v. 47, p. 536–544, 2015.

ZHANG, Q.; SHU, X.; GUO, X.; MO, D.; WEI, S.; YANG, C. Effect of ions on sorption of tylosin on clay minerals. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, p. 53175–53181, 2016.

Apêndice I - Microscopia eletrônica de varredura

A fim de verificar a morfologia e a composição química e, mais especificamente, a presença de cobre e zinco os materiais estudados foram submetidos à microscopia eletrônica de varredura.

MATERIAL E MÉTODOS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a observação e caracterização de diversos materiais orgânicos e inorgânicos sólidos em escala micrométrica (μm) e nanométrica (nm). Nas análises de MEV a superfície a ser observada é irradiada por um feixe fino de elétrons e como resultado da sua interação com a amostra, uma série de radiações são emitidas como elétrons para verificar a morfologia dos materiais e fótons para verificar a composição química dos materiais.

Com a finalidade de verificar os aspectos da morfologia, amostras de metabasalto, montmorilonita, illita e caulinita foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura em estado natural e para verificar a composição química (semi-quantitativa) em estado natural e após adsorção de cobre e zinco na dose de 460 mg L^{-1} . Os materiais foram depositados nos stubs contendo fita de carbono dupla face que conduzem eletricidade e fazem a aderência do material. Para analisar a superfície das amostras de argila, que são espécies não condutores, foi necessário o recobrimento de cada amostra por uma película micrométrica (3 nm) de material condutor, nesse caso, o material condutor foi o metal ouro. As imagens das superfícies de metabasalto, montmorilonita, illita e caulinita foram geradas com ampliações de 120 e 10000 vezes e com energia do feixe de elétrons de 10kV. Os ensaios de MEV foram realizados em um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan LM Veja 3 e o equipamento responsável pela metalização é da marca Quatrer, modelo Q 150 RES, pertencente ao Laboratório de Microscopia do Parque Científico e Tecnológico da Universidade de Passo Fundo - UPF.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia com aproximação de 120 vezes na escala de 1 mm do metabasalto, montmorilonita e illita demonstram grãos mais arredondados do que a caulinita (Figura 1). O metabasalto e a illita apresentam partículas de tamanho maior, já a montmorilonita

e a caulinita apresentam partículas de tamanho menor concordando com a granulometria apresentada na descrição dos materiais. Algumas partículas maiores em todos os materiais apresentam um aspecto de amassamento, o qual pode ter ocorrido no momento da moagem das amostras.

Na aproximação de 10000 vezes na escala de 10 μ observou-se a influencia do tamanho de partícula em relação a visualização das camadas (Figura 1). O metabasalto apresenta uma superfície desemparelhada. A montmorilonita e a ilita apresentam aspecto de partículas como se fossem lâminas sobrepostas. A caulinita apresenta um agrupamento de partículas finas com superfície homogênea.

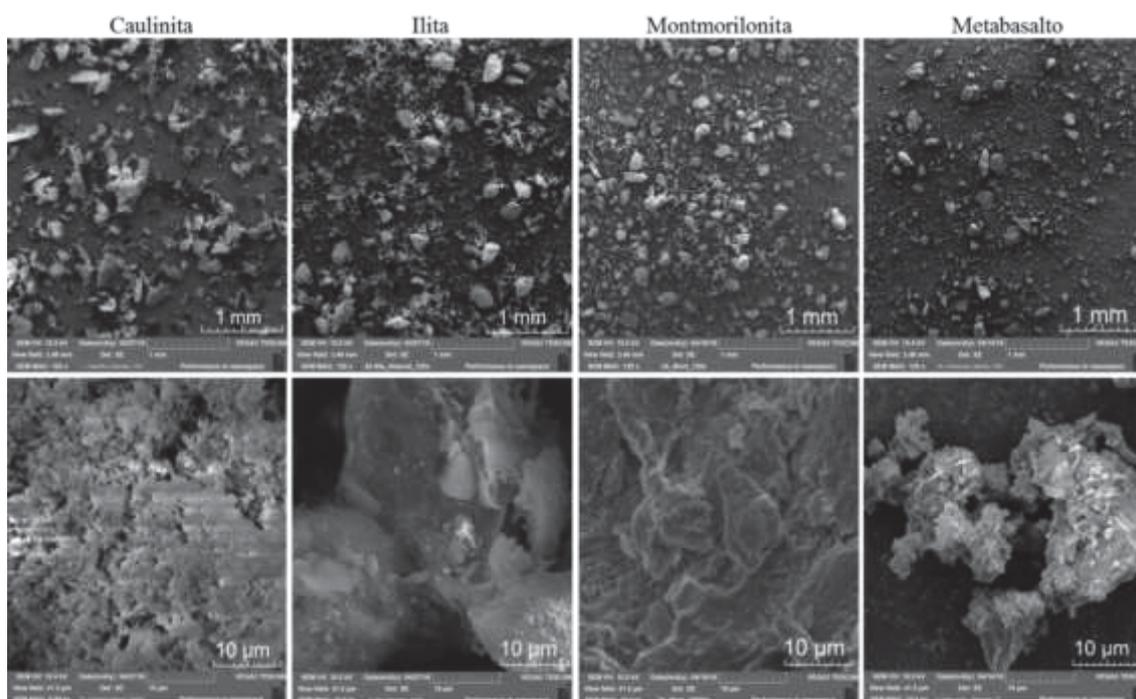


Figura 1 - Avaliação morfológica por microscopia eletrônica de varredura do metabasalto, montmorilonita, ilita e caulinita em estado natural.

Na avaliação semi-quantitativa da composição química por MEV o metabasalto apresentou oxigênio, silício e ferro como elementos predominantes. A presença de cobre e zinco foi identificada após a adsorção (Figura 2b) oque não foi constatado antes da adsorção (Figura 2a).

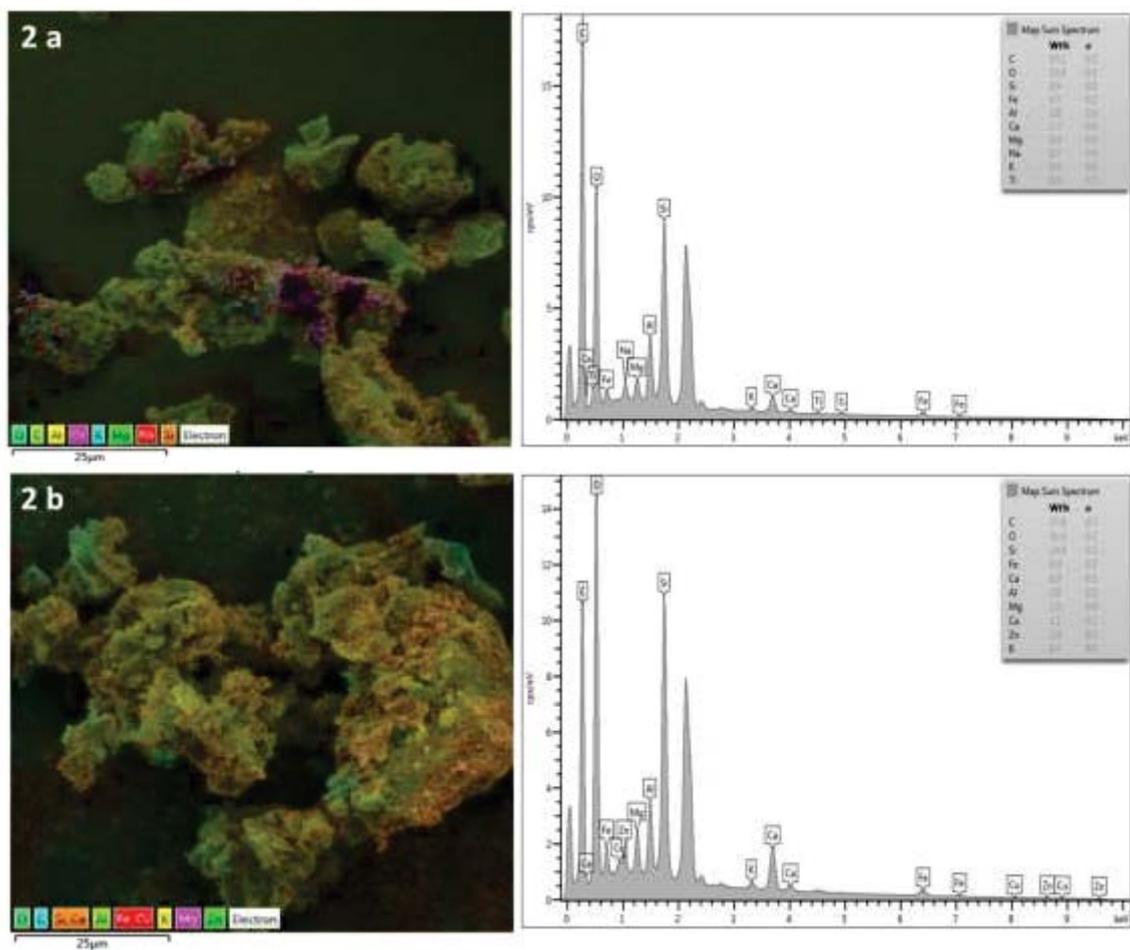


Figura 2 - Avaliação química por microscopia eletrônica de varredura do metabasalto antes e após adsorção de cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}).

Na avaliação da composição química por MEV a montmorilonita apresentou o teor de Si superior ao de Al, o que era esperado por ser um argilomineral 2:1. A presença de cobre e zinco foi identificada após a adsorção (Figura 3b) o que não foi constatado antes da adsorção (Figura 3a). O teor de cobre e zinco da montmorilonita após a adsorção é maior do que na illita (Figura 4b) e caulinita (Figura 5b) e é semelhante no metabasalto e na montmorilonita.

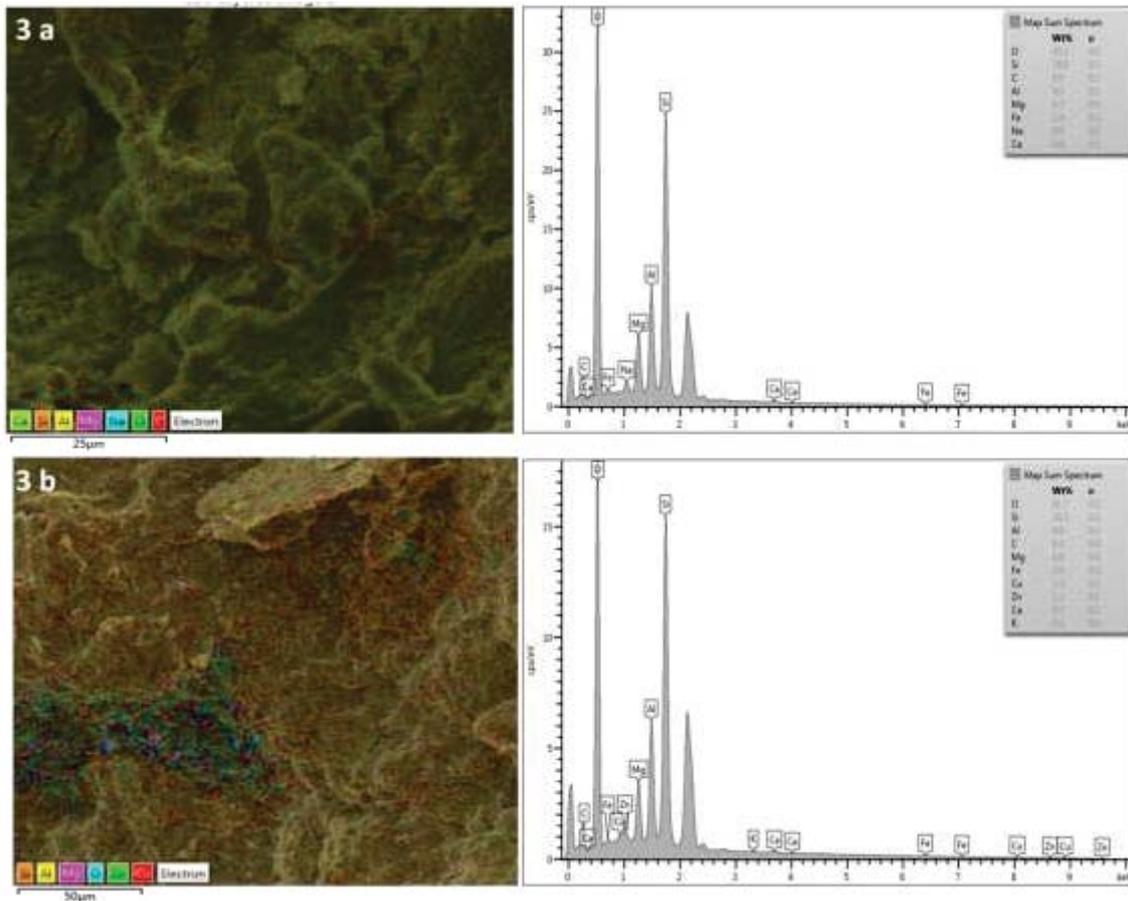


Figura 3 - Avaliação química por microscopia eletrônica de varredura da montmorilonita antes e após adsorção de cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}).

Na avaliação da composição química por MEV a ilita apresentou o dobro de Si em relação ao Al, o que era esperado por ser um argilomineral 2:1. A presença de cobre e zinco foi identificada após a adsorção (Figura 4b) o que não foi constatado antes da adsorção (Figura 4a). O teor de K na ilita após a adsorção de cobre e zinco diminuiu em relação a antes da adsorção, demonstrando que ocorreu troca de K por Cu e Zn.

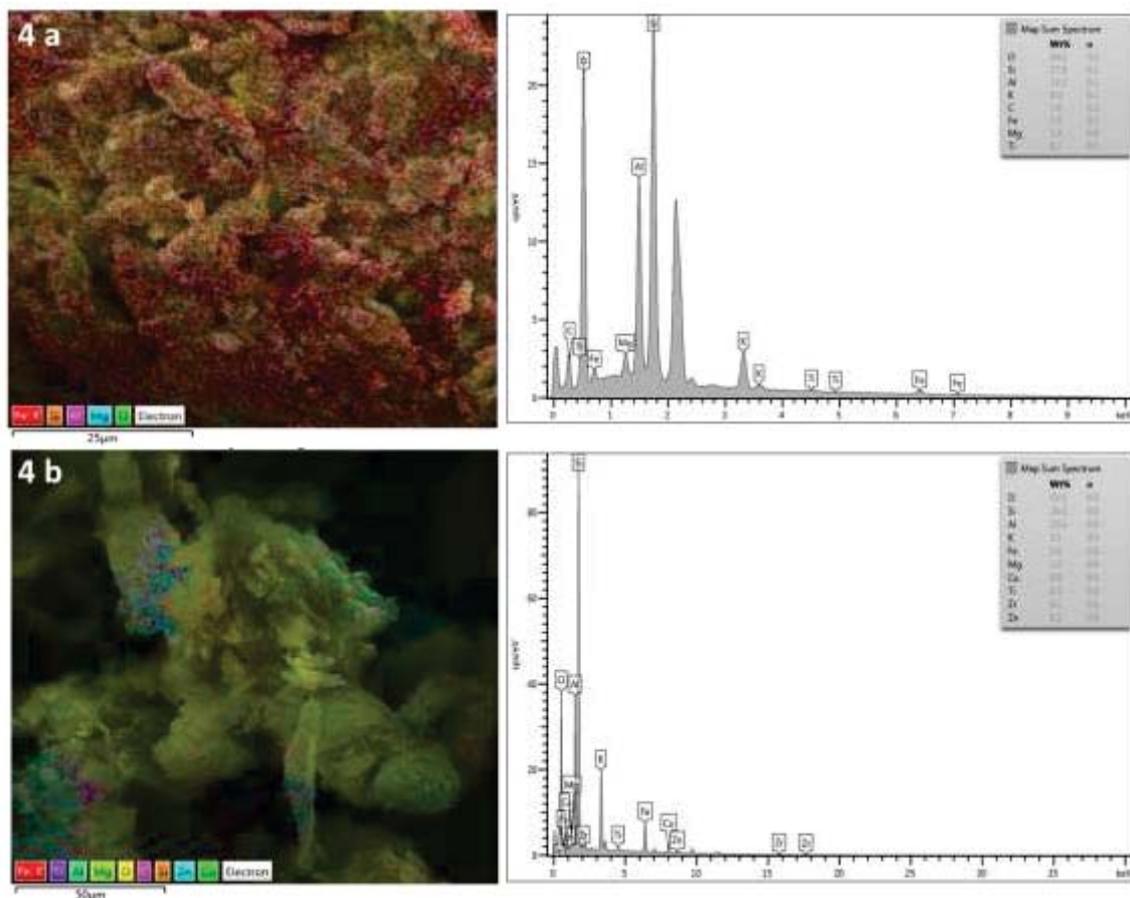


Figura 4 - Avaliação química por microscopia eletrônica de varredura da ilita antes e após adsorção de cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}).

Na avaliação da composição química por MEV a caulinita apresentou a proporção Si e Al similares, o que era esperado por ser um argilomineral 1:1. A presença de cobre e zinco, mesmo que em pequenas quantidades foi identificado após a adsorção (Figura 5b) o que não foi constatado antes da adsorção (Figura 5a). A adsorção de cobre e zinco ocorre na caulinita por meio de cargas elétricas das bordas externas deste argilomineral.

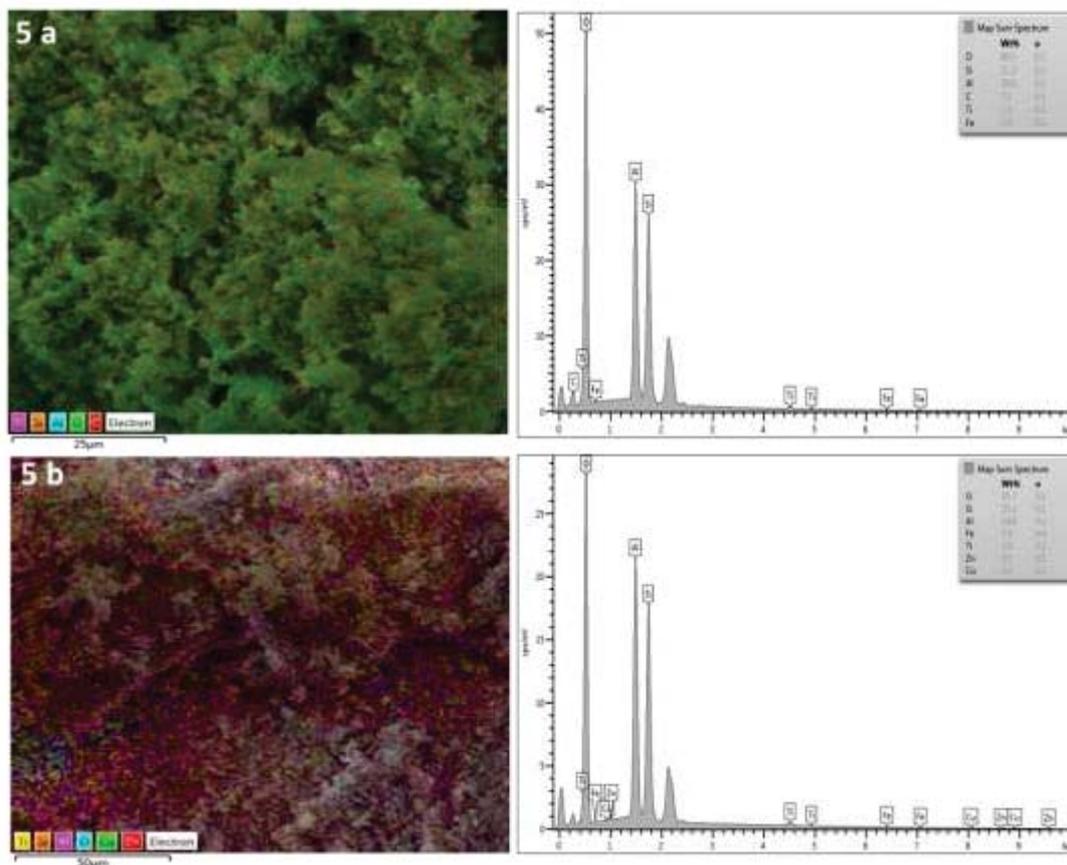


Figura 5 - Avaliação química por microscopia eletrônica de varredura da caulinita antes e após adsorção de cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}).

Na avaliação da composição química por microscopia eletrônica de varredura não foram identificados cobre e zinco na composição natural, ou seja, antes da adsorção. Após a adsorção todos os materiais apresentaram cobre e zinco na composição química e em diferentes quantidades. O cobre se mostrou em maior porcentagem do que o zinco no metabasalto, ilita e montmorilonita, demonstrando a preferência de adsorção de cobre em sistemas competitivos com zinco, porém a maior diferença é apresentada pela ilita.

O metabasalto e a montmorilonita apresentaram teores próximos de cobre e zinco após a adsorção, demonstrando semelhança na capacidade de adsorção de cobre e zinco nas bordas destes minerais, o que também foi identificado nos demais testes de sorção. A troca de potássio por cobre e zinco na ilita é evidenciada novamente pelo MEV e a caulinita apresenta teores baixos de cobre e zinco devido sua baixa capacidade de adsorção.



PPGAgro

Programa de Pós-Graduação em Agronomia

Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária - FAMV