



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

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SORÇÃO DE NI E AZUL DE METILENO EM ESMECTITA  
DE RIO BRANCO – ACRE SOB TRATAMENTO COM  
CÁTION ORGÂNICO**

---

**Dissertação apresentada por:**

**TATIANI DA LUZ SILVA**

**BELÉM  
2008**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)  
Biblioteca Geól. Rdº Montenegro G. de Montalvão

---

Silva, Tatiani da Luz

S586s Sorção de Ni e azul de metileno em esmectita do Rio Branco-Acre sob tratamento com cátion orgânico / Tatiani da Luz Silva. – 2008

144 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

Orientador, Vanda Porpino Lemos

1. Adsorção. 2. Esmectita. 3. Benziltrimetilamônio 4. Rio Branco-AC. I.Universidade Federal do Pará II. Lemos, Vanda Porpino, Orient. III. Título.

CDD 20º ed.:541.338112

---



**Universidade Federal do Pará**  
**Instituto de Geociências**  
**Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

**SORÇÃO DE NI E AZUL DE METILENO EM ESMECTITA  
DE RIO BRANCO – ACRE SOB TRATAMENTO COM  
CÁTION ORGÂNICO**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

**TATIANI DA LUZ SILVA**

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em  
Ciências na Área de GEOQUIMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: **19/03/2008**

**Comitê de Dissertação:**

  
VANDA PORPINO LEMOS (Orientadora)

  
ROBERTO DE FREITAS NEVES

  
CLAUDIO AIROLDI

## RESUMO

A interação entre cátions orgânicos, como o azul de metileno (AM), benziltrimetilamônio (BTMA) e minerais argilosos do grupo da esmectita resultam na formação de materiais aplicados na adsorção de poluentes orgânicos presentes em águas e solos. Neste trabalho foram preparados os adsorventes (organo – argilas) esmectita - AM e esmectita – BTMA, com os seguintes objetivos: a utilização da cobertura argilosa observada em vários locais do município de Rio Branco – Acre, como material precursor de organo-argila, com aplicabilidade de sorção de metais pesados e substâncias orgânicas; a determinação dos principais atributos químicos e mineralógicos da argila precursora, que são requisitos necessários a interpretação dos mecanismos de interação argila/cátion orgânico e organo-argila/cátion metálico; o estudo dos processos de adsorção das organo-argilas; a avaliação da eficiência das organo - argilas na adsorção de níquel. A amostra precursora de esmectita foi coletada em Rio Branco – Acre, sendo utilizada nos testes de adsorção e no tratamento com os cátions orgânicos a fração argilomineral (F-Esmec) e a fração total (FT-SE) da amostra. Também foi utilizada uma amostra de esmectita coletada em Sena Madureira (SM) – Acre já caracterizada em trabalho anterior e uma amostra de esmectita padrão Swy-2-Na-Montmorillonite (SWy-2) de Wymong - EUA. Os agentes orgânicos selecionados para este estudo foram: Azul de Metileno, denominado AM e Benziltrimetilamônio, denominado BTMA. Após classificação, as amostras foram submetidas ao tratamento com os cátions AM e BTMA. Os processos de interação entre argila e cátions orgânicos foram investigados através de dados obtidos por espectroscopia molecular na região do IV, ATD-ATG, MEV e DRX. Os adsorventes foram aplicados na adsorção de AM e Ni em matrizes aquosas (concentrações variando de 1 a 10 ppm). As concentrações de AM e Ni antes e após a adsorção foram determinadas por espectrofotometria na região UV para o AM ( $\lambda = 670 \text{ nm}$ ) e por absorção atômica para determinação da concentração de Ni ( $\lambda = 232 \text{ nm}$ ). A amostra de argila coletada em Rio Branco – Acre é constituída principalmente por quartzo, o mais abundante, esmectita, illita e caulinita, sendo que dos argilominerais as esmectitas são as predominantes na amostra de

argila. Os espaçamentos basais das amostras não mudaram significativamente com a adsorção do AM e do BTMA, como observado em trabalhos encontrados na literatura. Foram avaliadas as capacidades adsorptivas das amostras tratadas com BTMA utilizando-se o AM e Ni como adsorvatos. Os resultados destas avaliações detectaram que ocorreu adsorção total do AM (concentrações variando de 1 a 10 ppm) pelas amostras tratadas com BTMA, sendo este comportamento também verificado em experiências realizadas por: Gersti and Mingelgrin (1979), Mortland (1979), Boyd *et al* (1988), Margulies *et al* (1988), que em seus estudos evidenciam as interações organofílicas. Assim sendo, as amostras apresentaram resultados plausíveis quanto a adsorção de BTMA e AM, sendo as argilas do Acre boas precursoras das organo-argilas: esmectita – AM e esmectita – BTMA. Nos testes de adsorção realizadas com soluções  $Ni^{2+}$  a quantidade adsorvida ( $mg.g^{-1}$ ) ocorreu na seguinte ordem: F-Esmec-BTMA > F-Esmec. O cátion orgânico, BTMA, interagindo com as superfícies das argilas naturais foram mais eficientes na adsorção do AM do que as argilas sem o tratamento prévio com este sal. Para se avaliar o tempo que a amostra F-Esmec deveria ficar em contato sob agitação com a solução de Ni, foram realizadas três isotermas de adsorção, onde o tempo de agitação da solução de Ni em contato com a argila variou em 1h, 12hs e 24 hs. Os experimentos mostraram que 1h foi o tempo suficiente que a amostra deve ficar sob agitação com a solução de Ni para se obter bons resultados de adsorção, pois o valor de Q, em mg/g, de Ni adsorvido após 24 h de agitação da solução foi praticamente o mesmo obtido sob agitação por 1h. O tratamento das argilas com o BTMA aumentou a quantidade adsorvida do níquel presente em soluções aquosas, assim como o ocorrido nos testes de adsorção com o AM. Isto se deve as interações específicas existentes entre adsorvente e adsorvato, como previsto por Gersti and Mingelgrin (1979). Em todos os testes de adsorção, a fração F-Esmec foi a que apresentou melhor resultado de adsorção.

Palavras-chave: Adsorção. Esmectita. Benziltrimetilamônio. Rio Branco – AC.

## ABSTRACT

The interaction among organic cations, as the methylene blue (AM), benzyltrimethylammonium (BTMA) and clay minerals of the group of the smectites they result in the formation of applied materials in the adsorption of organic pollutant presents in waters, soils and you cultivate. In this work they were prepared the adsorbents (organic-clays) smectite - AM and smectite-BTMA, with the following objectives: the use of the clay minerals covering observed at several places of the municipal district of Rio Branco – Acre, as organic-clay precursor, with applicability of absorption of heavy metals and organic substances; the principal chemical and mineralogical attributes of the precursory clay determination, that are necessary requirements the interpretation of the mechanisms of interaction organic clay/cation and metallic organic-clay/cation; the study of the processes of adsorption of the organic-clays; the evaluation of the efficiency of the organic - clays in the nickel adsorption. The precursory sample of smectite was collected in Rio Branco–Acre, being used in the tests of adsorption and in the treatment with the organic cations the fraction clay mineral (F-Esmec) and the total fraction (FT-IR) of the sample. They were also used an smectite sample collected in Sena Madureira (SM)–Acre already characterized in previous work and a sample of standard smectite Swy-2-Na-Montmorillonite (SWy-2) of Wymong - USA. The mineralogical analysis was accomplished with base in the data of diffraction of DRX, to FT-IR, MEV and ATD-ATG. The organic agents selected for this study they were: Methylene Blue, denominated AM and Benzyltrimethylammonium, denominated BTMA. The interaction processes between clay and organic cations were investigated through data obtained by molecular spectroscopy in the area of IV, ATD-ATG, MEV and DRX. The adsorbents were applied in the adsorption of AM and Ni in aqueous head offices (concentrations varying from 1 to 10 ppm). The concentrations of AM and Ni before and after the adsorption they were certain for spectrophotometry in the area UV for AM ( $\lambda = 670$  nm) and for atomic absorption for determination of the concentration of Ni ( $\lambda = 232$  nm). The clay sample collected in Rio Branco–Acre is constituted mainly by quartz, the most abundant, smectite, illita and caulinita, and of the clay minerals the smectites are the predominant

ones in the clay sample. The basal spacings of the samples didn't change significantly with the adsorption of AM and of BTMA, as observed in works found in the literature. They were appraised the capacities adsorptive of the treated samples with BTMA being used AM as adsorbate. The results of these evaluations detected that ran total adsorption of AM (concentrations varying from 1 to 10 ppm) for the treated samples with BTMA, being also this behavior verified in experiences accomplished for: Gersti and Mingelgrin (1979), Mortland (1979), Boyd et al (1988), Margulies et al (1988), that in your studies evidence the organophilic interactions. Like this being, the samples presented plausible results as the adsorption of Ni and AM, being the clays of precursory of the organic-clays good Acre: smectite-AM and smectite-BTMA. In the tests of adsorption accomplished with solutions  $Ni^{2+}$  the amount adsorbed ( $mg.g^{-1}$ ) it happened in the following order: F-Esmec-BTMA > F-Esmec. The organic cation, BTMA, interacting with the surfaces of the natural clay was more efficient in the adsorption of AM than the clay without the previous treatment with this salt. To evaluate the time that the sample F-Esmec should be in contact under agitation with the solution of Ni, three isotherms of adsorption were accomplished, where the time of agitation of the solution of Ni in contact with the clay varied in 1h, 12hs and 24 hs. The experiments showed that 1h are the enough time that the sample should be under agitation with the solution of Ni to obtain good results of adsorption because the value of Q, in mg/g, of Ni adsorbed after 24 h of agitation of the solution was practically the same obtained under agitation by 1h. The treatment of the clay with BTMA increased an amount adsorbed of the present nickel in aqueous solutions, as well as happened him in the tests of adsorption with AM. This is due the existent specific interactions between adsorbent and adsorbate, as foreseen by Gersti and Mingelgrin (1979). In all the tests of adsorption, the fraction F-Esmec was the one that it presented better result of adsorption.

Keywords: Adsorption. Smectite. Benzyltrimethylammonium. Rio Branco – AC.