



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

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ADSORÇÃO DE MOLIBDATO EM MINERAIS DE  
ARGILA DELAMINADOS E AMORFIZADOS.**

**Dissertação apresentada por:**

**PATRICIA MAGALHÃES PEREIRA**

**Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vanda Porpino Lemos (UFPA)**

---

**BELÉM  
2012**

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

---

P436a Pereira, PatriciaMagalhães

Adsorção de molibdato em minerais de argila delaminados e amorfizados / Patricia Magalhães Pereira; Orientadora: Vanda Porpino Lemos– 2012  
xv, 77f.: il.

Dissertação (mestrado emgeoquímica e petrologia) –  
Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa  
de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2012.

1.Molibdênio. 2.Esmectita. 3.Ácido Sulfúrico. 4. Ácido  
Húmico. 5. Uréia. I. Lemos, Vanda Porpino, *orient.* II.Universidade  
Federal do Pará. III. Título.

CDD 22° ed.:620.17

---



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

**ADSORÇÃO DE MOLIBDATO EM MINERAIS DE ARGILA  
DELAMINADOS E AMORFIZADO**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR**

**PATRICIA MAGALHÃES PEREIRA**

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

**Data de Aprovação: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_**

**Banca Examinadora:**

---

Prof<sup>ª</sup>.Dr. VANDA PORPINO LEMOS  
(Orientador-UFPA)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr. ELIZABETH RODRIGUES  
(Membro-UFPA)

---

Prof. Dr. ROBERTO DE FREITAS NEVES  
(Membro-UFPA)

---

## AGRADECIMENTOS

À Deus que tenho como base e no qual busco forças nos momentos de superação.

À minha família que é o alicerce da minha vida e que sempre está ao meu lado em todos os âmbitos da minha vida e que hoje divide comigo mais esta conquista.

A minha Orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vanda Porpino Lemos pelos ensinamentos durante esta jornada estudantil, me auxiliando nas dúvidas e questionamentos.

A Prof.<sup>a</sup> Dra. Elizabeth Rodrigues, pela confiança depositada em mim, pelos anos de amizade e profissionalismo e por ajudar-me em todos os âmbitos da minha vida.

A universidade Federal do Pará e ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geologia.

Aos técnicos pertencentes ao Instituto de Geociência, em especial ao Natalino e Lopes, e todos os demais que contribuíram nesta pesquisa.

Ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica (UFPA), em especial aos amigos Juliana Pardauil, Natasha Coral, Luiz Kleber e Dorsan Costa pela ajuda nas análises.

Ao LAPAC (UFPA) em especial ao Miguel Braga pelo auxílio nas análises de FTIR.

Ao Prof. Dr. Claudio Lamarão, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-UFPA).

Ao Prof. Dr. Rômulo Angélica e os alunos do Laboratório de Raios-X, Instituto de Geociências, por ter nos ajudado com nossas amostras.

Ao instituto Evandro Chagas pelas análises dos elementos por ICP-OES, em especial à Kelson Faial e Allan Corrêa.

Ao Prof. Afonso Mendes pelo auxílio e empréstimo de reagentes.

Ao instituto de Química, em especial ao Laboratório de Ensino.

Aos meus amigos Elaine dos Reis, Magnólia Magno, Patricia Fonseca e Rodrigo Modesto por estarem em minha vida ao longo dos anos e terem contribuído de forma direta na realização desse trabalho.

As amigas Laís Tavares e Gabriela Arruda, que tive a oportunidade de conhecer e que me ajudaram em diversas análises e nas horas de estudo.

Aos meus irmãos Rogério e Cláudia por me darem sempre força nos momentos que precisei.

Ao Capes pela concessão da bolsa de mestrado;

Agradeço a todos que contribuíram para mais esta realização pessoal. Meu muito Obrigado.

## RESUMO

A busca por metodologias eficientes no controle da poluição ambiental, assim como o desenvolvimento de tecnologias nos âmbitos químico, físico e biológico têm sido amplamente discutida a fim produzir alternativas eficientes na melhoria da qualidade de vida e controle de poluentes químicos (orgânicos ou inorgânicos), que ao longo dos anos estão sendo despejados no meio ambiente de forma inseqüente por residências e indústrias. Desta forma, é importante o conhecimento acerca do comportamento adsorptivo de metais nos solos, pois elevadas concentrações de metais geram efeitos desfavoráveis ao meio ambiente. O molibdênio é um elemento essencial para funções biológicas de plantas e animais, porém em altas concentrações no organismo pode gerar deformidades ósseas, anemia, anomalias no fígado e levar a morte. A possibilidade de interação de compostos orgânicos-inorgânicos (Ácido Húmico, Uréia e  $H_2SO_4$ ) em sedimentos “*in natura*” provenientes da região do Acre, foi investigada, com intuito de se avaliar a possibilidade de aplicação destes materiais em processos de adsorção de molibdato em soluções aquosas. As amostras naturais utilizadas neste estudo possuem elevado teor de minerais de argila, principalmente esmectita, baixo teor de caulinita e minerais primários como feldspato e quartzo. Todas as amostras “*in natura*” foram caracterizadas por DRX, FRX, FTIR, MEV e  $pH_{H_2O}$  e  $pH_{KCl}$ . A modificação com ácido inorgânico nas concentrações (0.25; 0.5; 1 e 1,5 Mol.L<sup>-1</sup>), a temperatura e o tempo de contato foram parâmetros importantes no processo de delaminação desses minerais de argila. Assim como o uso de compostos orgânicos como uréia e ácido húmico foram eficientes no processo de amorfização. O estudo por DRX nas amostras modificadas evidenciam a modificação da estrutura quando utilizado  $H_2SO_4$  nas quatro concentrações, porém tal fato é observado somente para o pico 15Å, característico da esmectita, todos os outros picos não apresentaram significativa alteração. A síntese com compostos orgânicos promoveram a amorfização do pico referencial da esmectita. Desta forma, como o sedimento naturalmente possui argilominerais (esmectita, caulinita) confirmado por DRX, assim como a presença de ferro, indicando uma possível transição da montmorilonita para nontronita, com substituição isomórfica do ferro, espera-se uma maior interação da adsorção do molibdato na fração modificada com relação à natural. A inserção de  $H^+$  devido o processo de modificação com ácido sulfúrico, promoveu a substituição dos íons cálcio na estrutura, confirmado pela análise semi-quantitativa realizada por EDS. Análise por MEV indicaram nas amostras naturais a presença de morfologia placoíde, tal fato não foi observado nas amostras modificadas, no qual foi observado delaminação e amorfização. As condições de equilíbrio no processo de

adsorção foram investigados, no qual foi estabelecido, tempo de 2h e pH foi medido nas soluções antes e após o processo de adsorção. Os dados de equilíbrio foram representados pelos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich e Sips. O processo de adsorção teve melhor desempenho nas primeiras concentrações para as amostras S10H15 e S10UH. As amostras modificadas com ácido húmico possuíram maior  $q_{máx} = 3.43$ , os valores de regressão ajustados ao modelo de Freundlich obtidos apontam um eficiente processo de adsorção, as amostras modificadas adsorveram eficazmente o ânion molibdato em comparação a amostra natural.

Palavras-chave: Molibdênio.Esmectita.Ácido Sulfúrico.Ácido Húmico.Uréia.

## ABSTRACT

The search for efficient methodologies to control environmental pollution, as well as the development of technologies in the fields chemical, physical and biological have been widely discussed in order to produce efficient alternatives to improve the quality of life and control of chemical pollutants (organic or inorganic) that over the years are being dumped into the environment so as inconsequential by households and industries. Thus, it is important to know about the adsorptive behavior of metals in the soil, because high concentrations of metals produce adverse effects on the environment. Molybdenum is an essential element for biological functions of plants and animals, but in high concentrations in the body can lead to bone deformities, anemia, abnormal liver and lead to death. The possibility of interaction of organic-inorganic compounds (Humic Acid, Urea and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in sediments "in nature" from the region of Acre, was investigated with the aim of evaluating the possibility of applying these materials in adsorption processes in molybdate aqueous solutions. The natural samples used in this study have a high content of clay minerals, mainly smectite, kaolinite and low content of primary minerals such as feldspar and quartz. All samples "in nature" were characterized by XRD, XRF, FTIR, SEM and  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  and  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ . The modification with inorganic acid concentrations (0.25, 0.5, 1 and 1.5 mol.L<sup>-1</sup>), temperature and contact time are important parameters in the process of delamination of the clay minerals. As the use of organic compounds such as urea and humic acid were efficient in the amorphization. The study by XRD in the modified samples show a change in the structure when  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at the concentrations used, but this fact is only observed for 15Å peak, characteristic of smectite, all other peaks showed no significant change. The synthesis of organic compounds promoted the amorphization of the smectite peak reference. Thus, as the sediment naturally has clay (smectite, kaolinite), confirmed by XRD and the presence of iron, indicating a transition to the montmorillonite nontronite, and with isomorphous substitution of iron is expected to strong interaction between the adsorption molybdate fractions modified with respect to the natural. The introduction of  $\text{H}^+$  due to the modification process with sulfuric acid promoted the replacement of calcium ions in the structure confirmed by semi-quantitative analysis performed by EDS. SEM analysis indicated the presence in natural samples cluster morphology, this fact was not observed in the modified samples, which was observed delamination and amorphization. The equilibrium conditions in the adsorption process were investigated in which it is inserted, time of 2 h and the solution pH was measured before and after adsorption. The equilibrium data were represented by the isotherm models Langmuir,

Freundlich and Sips. The adsorption process had better performance in the concentrations for samples and S10H15 S10UH. The humic acid modified samples contained higher  $Q_{\text{máx}} = 3.43$ , values regression fit to the model obtained indicate Freundlich efficient adsorption process, the modified samples effective adsorbed molybdate anion in comparison to natural sample.

Keywords: Molybdenum.Smectite.Sulfuric Acid.Humic Acid.Urea.