



## **ARGILA MONTMONRILLONITA MODIFICADA CONTENDO NIÓBIO E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO.**

R. S. da Rocha<sup>1</sup>; H.M.B. Eustáquio<sup>2</sup>; S. B. C. Pergher<sup>3</sup>

Laboratório de Peneiras Moleculares – LABPEMOL  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Av. Senador Salgado Filho, 3000. Campus Universitário Lagoa Nova, 59078-970  
Natal- RN – Brasil  
<sup>1</sup>Instituto de Química  
Telefone: (84) 33422323 – Email: [rafaelsonjj@yahoo.com.br](mailto:rafaelsonjj@yahoo.com.br)

**RESUMO:** Uma argila montmorillonita natural e montmorillonita pilarizada (com polidroxicações de alumínio) foram impregnadas com nióbio através de diferentes procedimentos (filtragem e secagem em rotavapor) e teores (1g e 5g do sal de nióbio). Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX e aplicados na remoção do corante azul de metileno de soluções nas concentrações de 50ppm e 1000ppm. As amostras não pilarizadas mostraram grande capacidade de adsorção para baixa concentração do corante e os materiais contendo nióbio apresentaram-se ativos na degradação do azul de metileno.

**PALAVRAS-CHAVE:** Argilas pilarizadas; nióbio; oxidação; azul de metileno.

**ABSTRACT:** A natural montmorillonite and a montmorillonite pillared clay (with aluminum polyhydroxylations) were impregnated with niobium through different procedures (filtering and drying in rotary evaporator) and content (1g and 5g of salt niobium). The materials were characterized by XRD and applied in the removal of methylene blue solutions at concentrations of 50ppm and 1000ppm. The non-pillared samples showed large adsorption capacity to low concentration of the dye and niobium containing materials showed to be active in the degradation of methylene blue.

**KEYWORDS:** Pillared Clays; niobium; oxidation; methylene blue.

### **1. INTRODUÇÃO.**

Nos últimos anos, com a crescente expansão da indústria, vem dando-se cada vez mais ênfase na questão dos resíduos gerados. Indústrias como a de petróleo, têxtil e agropecuária são as principais contribuintes para a poluição de aquíferos, fazendo com que se tenha um alto custo na hora de tratar esses rejeitos, o que pode ser em parte diminuído pelo uso de catalisadores que tornam essas reações de “despoluição” mais rápidas.

No que diz respeito aos catalisadores, o que se busca é a grande atividade dos mesmos, aliada com

um baixo custo, esse último fator, podendo ser obtido quando se utiliza materiais de fontes naturais, como argilas, por exemplo. As argilas são facilmente encontradas e podem ser modificadas, direcionando o seu uso a uma determinada reação, por exemplo: impregnação de metais com propriedades catalíticas variadas mostrado em diversos trabalhos como, Bineesh et al(2011), Tomul e Balci(2009), Gallo et al(2006) e Lia et al(2012), aumento de área específica (importante tanto para catálise quando para processos adsorptivos) e inserção de sítios ácidos ou básicos. Entre os metais usados na degradação de poluentes, se destacam vários metais de transição



bastante ativos em oxidações, entre eles o titânio, Niu e Hao(2014), o ferro, Banković et al(2012), o zinco, Shidpour et al(2014), o vanádio Bineesh et al(2011), e o nióbio, Silva et al(2011). Esse último tem chamado atenção por ser muito ativo em fotocatalise na fotodegradação de corantes, e especialmente por gerar, em contato com o peróxido, grupos superficiais bastante ativos no processo de oxidação segundo Silva et al(2011). Além do mais, o nióbio é um elemento essencialmente brasileiro, sendo que o Brasil responde por 98% das reservas do metal. Assim, ao aliar materiais baratos e bastante ativos, o processo de fotocatalise usando argilas e nióbio torna-se bastante interessante do ponto de vista econômico e ambiental. Em vista do exposto, o foco do trabalho é produzir tais materiais a base de argila montmorillonita e aplicá-los na degradação de um efluente modelo, nesse caso o corante azul de metileno.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Síntese dos catalisadores

#### 2.1.1. Argila pilarizada com alumínio

A solução pilarizante foi preparada gotejando-se 500 mL de uma solução de NaOH 0,2mol/L em 250 mL de uma solução 0,2 mol/L de  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  sob agitação à uma temperatura de 60°C. Após a adição, o aquecimento foi desligado e a solução resultante ficou sob agitação por mais 24h.

Uma suspensão de argila montmorillonita (Aflo) em água destilada (3g/300mL) ficou sob agitação por 2 h para que houvesse a expansão da argila. A solução pilarizante foi adicionada a esta suspensão e manteve-se sob agitação por mais 2 h. O material obtido, separado por filtração e seco, foi calcinado a 450°C sendo o material obtido denominado Al-Pilc.

#### 2.1.2. Argilas impregnadas com nióbio

3g de argila natural foram pré-expandidas com 300mL de água destilada (por 2h, a temperatura ambiente, sob agitação magnética). A esta suspensão foi adicionada as soluções contendo Nióbio, 100mL de uma solução 1g/100mL ou 200mL de uma solução 5g/200mL. A solução de

nióbio foi preparada usando o oxalato amoniacal de nióbio fornecido pela CBMM. Os materiais obtidos foram separados por filtração e secos a 80°C. Os sólidos obtidos foram calcinados a 450°C por 3 h e receberam a nomenclatura de Aflo1Nb e Aflo5Nb.

O mesmo procedimento descrito acima, foi realizado novamente para a argila natural e também para a argila pilarizada com alumínio (Al-Pilc). A única diferença, foi que após o tratamento com as soluções contendo nióbio, as suspensões foram tratadas em rotavapor a 100°C para a obtenção dos materiais sólidos. Os sólidos obtidos foram calcinados a 450°C por 3 h e denominados: Aflo1NbRV, Aflo5NbRV, PILC1NbRV e PILC5NbRV.

#### 2.2.3 Ensaio de adsorção/degradação de azul de metileno

Os materiais produzidos tiveram sua capacidade adsorviva/catalítica testada utilizando-se cerca de 25 mg de cada material em 50 mL de uma solução de azul de metileno em duas concentrações diferentes, 50 e 1000ppm. Para cada material foram realizados três ensaios: o primeiro utilizava apenas o material em contato com o corante e em outro ensaio além do corante houve a adição de 1 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$  à 30%). As soluções ficaram sob agitação de 200 rpm durante 4 horas, e após separação do sólido, as mesmas foram analisadas por UV- vis.

### 2.2. Caracterizações

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X em um aparelho de marca Bruker modelo D2 Phaser. As condições das análises compreenderam uma radiação de  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1,54\text{Å}$ ) com um filtro de Ni, passo de 0,02°, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV e detector Lynxeye.3.

Os ensaios de adsorção/degradação foram realizados em uma mesa agitadora da marca Solab, modelo SL 180/DT, a uma rotação de 200 rpm, por um tempo de 4 horas.

O teor de Azul de metileno foi analisado utilizando um espectrofotômetro UV\VIS marca HACH modelo DM 5000 no comprimento onda de 665 nm. As curvas de calibração seguiram o padrão analítico de 4 (quatro) nove nas casas decimais do R<sup>2</sup>.

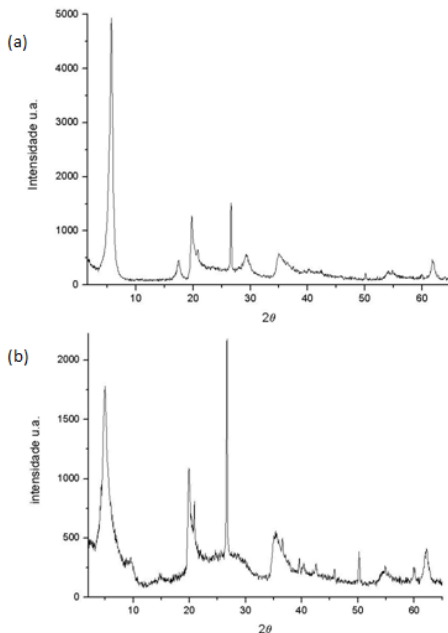
## 3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Análise de DRX

A figura 1 representa os difratogramas da argila natural e pilarizada com alumínio (Al-Pilc). Pode-se observar um deslocamento do primeiro pico em relação à argila natural, o que é indicativo de que a argila foi de fato pilarizada passando de cerca de 15 Å para aproximadamente 18 Å de espaçamento basal. Esses valores podem ser calculados segundo a lei de Bragg

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

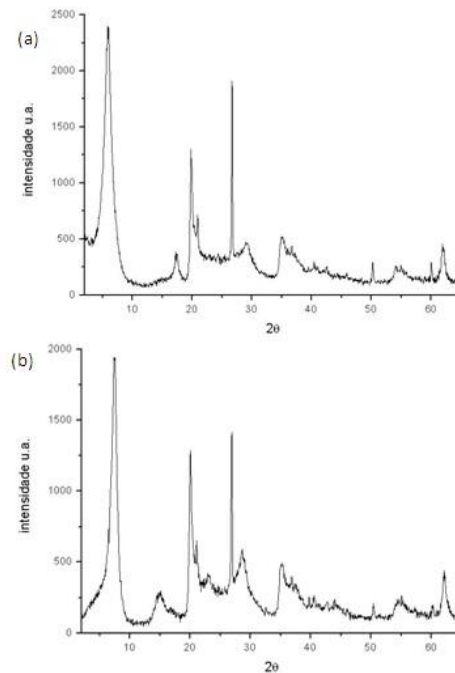
onde  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ,  $\theta$  é a posição do pico no eixo x, e  $d$  é o espaçamento basal.



**Figura 1:** Difratogramas da argila natural(a) e Al-Pilc.

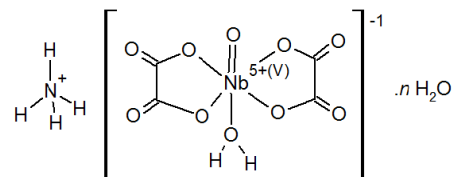
Os difratogramas dos materiais Aflo1Nb e Aflo5Nb (figura 2) mostraram valores de espaçamento basal abaixo de 17 Å, que é o esperado para uma argila pilarizada, o que indicou

que não houve o processo de pilarização.



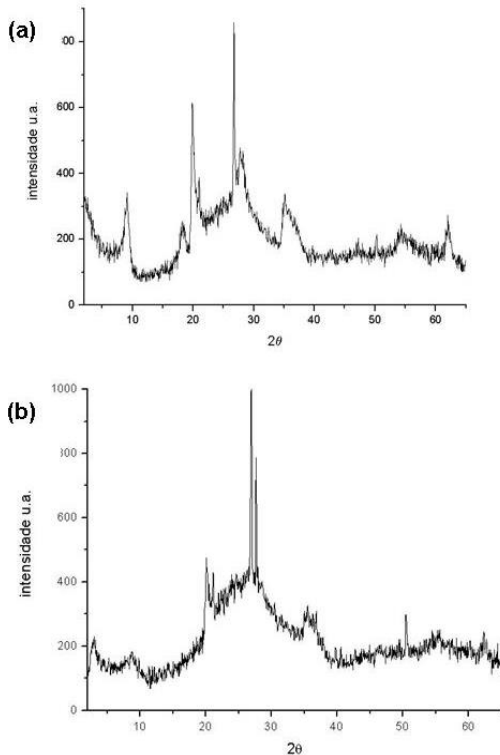
**Figura 2:** difratogramas dos materiais Aflo1Nb(a) e Aflo5Nb(b).

Como o nióbio presente nas soluções intercalantes apresenta-se na forma de ânion complexo, representado na figura 3, pode ter havido uma repulsão pelas cargas negativas do espaço interlamelar fazendo com que o nióbio tenha pouco acesso e não ocorra o processo de pilarização.



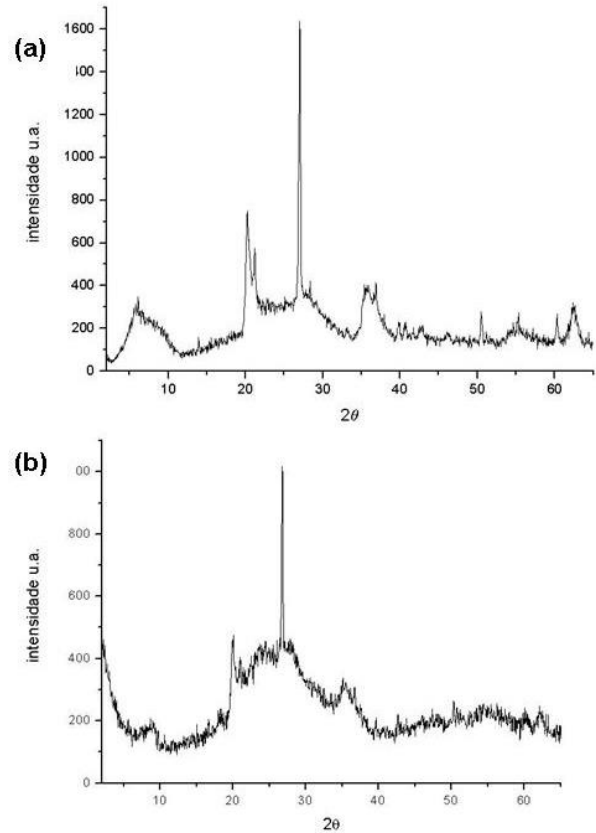
**Figura 3:** Estrutura do oxalato amoniacal de nióbio.

Os materiais Aflo1NbRV e Aflo5NbRV (figura 4) apresentaram em seus difratogramas uma grande diminuição do pico referente ao plano d001 o que indica uma desorganização das lamelas da argila.



**Figura 4:** difratogramas dos materiais Aflo1NbRV(a) e Aflo5NbRV(b).

Os materiais Pilc5NbRV e Pilc1NbRV (figura 5) apresentaram difratogramas que evidenciaram o desaparecimento dos picos referentes ao espaço interlamelar, o que indica que o tratamento com as soluções de oxalato amoniacal de nióbio destruíram os pilares de óxido de alumínio da Al-Pilc. Um fator que pode estar ocasionando a lixiviação do alumínio é o baixo pH das soluções intercalantes (pH=1 para 5g/200mL e pH=2 para 1g/100mL) que além de destruir o pilar, pode ter causado a deslaminação da argila.



**Figura 5:** difratogramas das amostras Pilc1NbRV(a)

Comparando todos os materiais impregnados com nióbio, verifica-se que o aumento da quantidade do sal de nióbio causa um desordenamento na estrutura dos materiais. A partir dos resultados de espaçamento basal (tabela 1), foram selecionadas quatro amostras para os testes catalíticos, a argila natural, a argila pilarizada com alumínio (Al-Pilc), Aflo1Nb e Pilc1NbRV.





Tabela 1: Espaços basais.

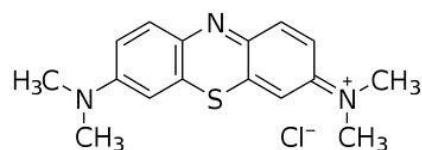
Material	Espaçamento interlamelar(Å)
Aflo1NbRV	9,687
Aflo5NbRV	-
Pilc1Nb	14,59
PilcPo5Nb	-
Aflo1Nb	15,12
Aflo5Nb	11,83
Aflonat	15,53
PilcPo	17,8

### 3.2 Ensaios de adsorção/degradação do azul de metileno.

Os percentuais de remoção do corante para concentração de 50 ppm, apresentaram-se bastante semelhantes (figura 6) entre os ensaios com e sem a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quando utilizada a argila natural(a), nota-se uma redução de praticamente 100% na concentração de azul de metileno, com e sem peróxido, o que pode indicar que a argila, ao se expandir, consegue adsorver todo o corante de forma similar àquela em que houve impregnação do nióbio(Aflo1Nb). Para as amostras de argila pilarizada(Al-Pilc), essa redução foi menos acentuada (cerca de 75% para ensaios com e sem adição de peróxido), o que pode estar relacionado a não-expansão das lamelas, restando um pequeno espaço para que o corante seja adsorvido. A amostra Pilc1NbRV, apresentou valores de remoção menores que o a argila pilarizada de partida, o que pode indicar que as espécies de nióbio estejam bloqueando o acesso ao meio interlamelar. Ao adicionar peróxido, verificou-se um aumento da remoção(de cerca de 55% para 69%), mostrando a atividade catalítica do nióbio.

Foram realizados ensaios a concentrações maiores, 1000ppm, de forma a tentar visualizar a degradação do corante em detrimento da adsorção.

A remoção de aproximadamente 30% deve-se principalmente ao processo de expansão da argila que, naturalmente, consegue adsorver espécies catiônicas, caso da molécula em questão(figura 7). Já a Al-Pilc, teve esse teor de remoção diminuído pois suas lamelas não puderam se expandir livremente pois estão fixas devido ao processo de pilarização.



**Figura 7:** Estrutura da molécula de azul de metileno.

A figura 8 mostra índices de remoção bem menores para a argila natura(a) – cerca de 30% - sem variações entre os ensaios na presença e ausência do agente oxidante, indicando que a argila ficou ‘saturada’ e que em nada contribui para promover a oxidação. Al-Pilc apresentou baixos valores de remoção, o que pode ser explicado pelo espaço interlamelar limitado, em decorrência da pilarização, bem como a amostra de Pilc1NbRV que pode ter o acesso ao seu espaço interlamelar reduzido devido ao bloqueio causado pelas espécies de nióbio. O material Aflo1Nb, entre todos os outros, apresentou melhores resultados quando houve a adição de peróxido, o que aumentou seu percentual de remoção de 26,05% para 41,35%, indicativo que além do fenômeno de adsorção, estaria ocorrendo também a oxidação do corante promovida pelo nióbio contido no material.

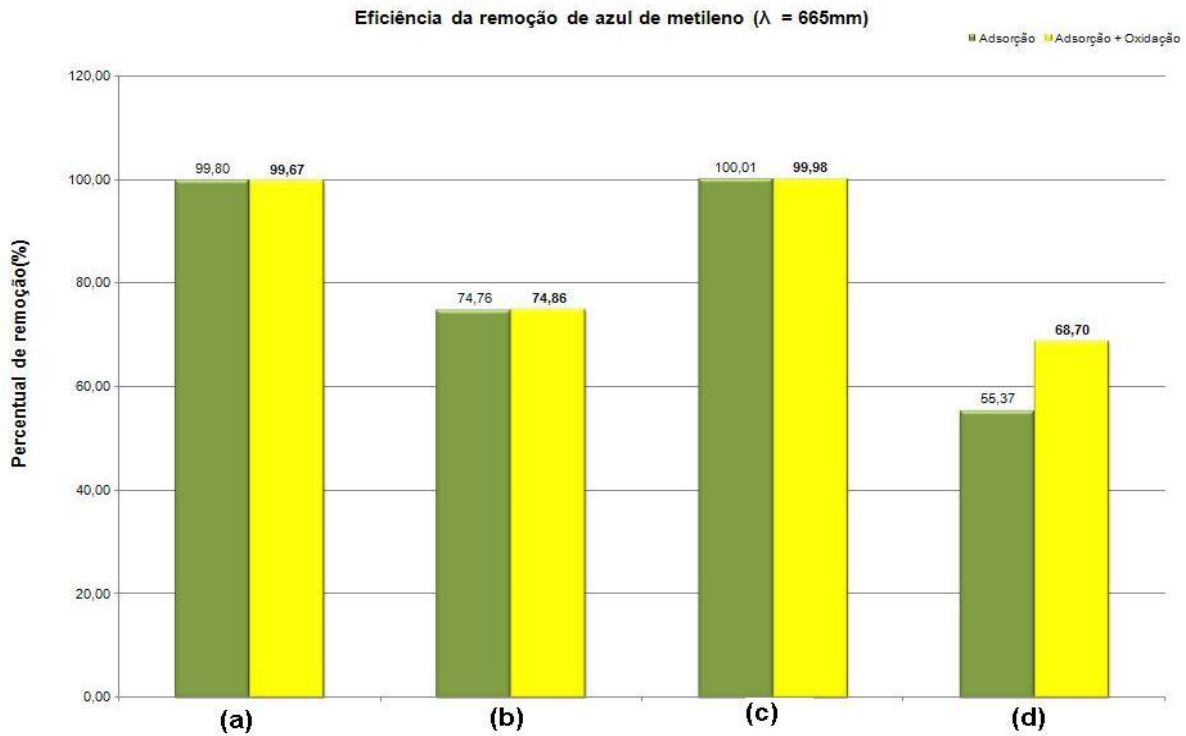


Figura 6: Gráfico de eficiência de remoção do azul de metileno à concentração de 50ppm para Argila natural(a), Al-Pilc(b), Aflo1Nb(c) e Pilc1NbRV(d)

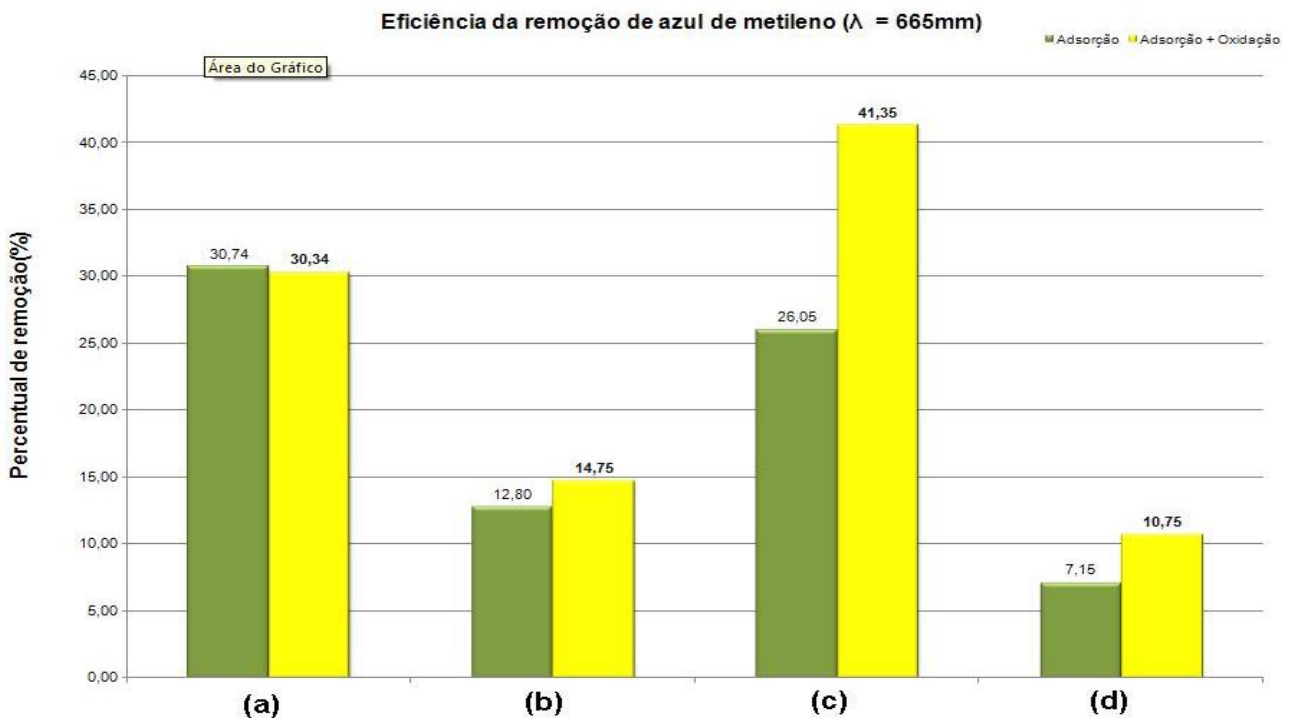
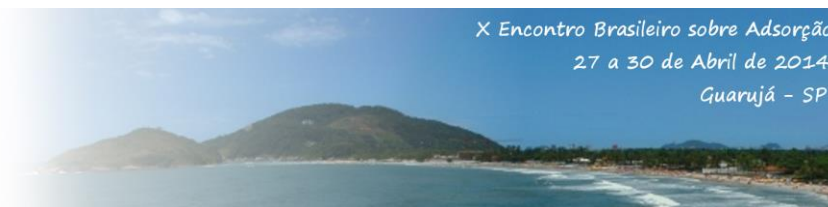


Figura 8: Gráfico de eficiência de remoção do azul de metileno à concentração de 1000ppm para Argila natural(a), Al-Pilc(b), Aflo1Nb(c) e Pilc1NbRV(d).



## 4. CONCLUSÃO

Entre os materiais obtidos verificou-se que o aumento da quantidade de nióbio impregnado causa uma desorganização da estrutura dos materiais de partida, o que pode estar associado à grande acidez observada nas soluções de sal fonte de nióbio. Entre os materiais escolhidos, aqueles que possuíam nióbio apresentaram-se ativos na degradação do corante, sendo esse efeito melhor observado a grandes concentrações de azul de metileno. Entre as amostras contendo nióbio, Aflo1Nb apresentou melhores resultados que P1c1NbRV, o que pode ser indicativo de que as espécies de nióbio estejam bloqueando o acesso para as moléculas de azul de metileno.

## 5. REFERÊNCIAS

- 1- BINEESH, K. V.; KIM, D.; KIM, M.; PARK, D. Selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported on TiO<sub>2</sub>-pillared clay catalysts in the presence of water and ammonia. *J. Applied Clay Science, Korea*, v. 53, p. 204-211, 2011.
- 2- BANKOVIĆ, P.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, A.; MOJOVIĆ, Z.; JOVIĆ-JOVIČIĆ, N.; ŽUNIĆ, M.; DONDUR, V.; JOVANOVIĆ, D. Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *J. Applied Clay Science, Serbia*, v. 58, p. 73-78, 2012.
- 3- GALLO, J. M. R.; TEIXEIRA, S.; SCHUCHARDT, U. Synthesis and characterization of niobium modified montmorillonite and its use in the acid-catalyzed synthesis of β-hydroxyethers. *Applied Catalysis A: General, Brazil*, v. 311, p. 199-203, 2006.
- 4- LIA, Y.; LIUA, J. R.; JIAA, S. Y.; GUOA, J. W.; ZHUOB, J.; NA, P. TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation. *Chemical Engineering Journal, China*, v. 191, p. 66-74, 2012.
- 5- MALACHOVÁ, K.; PRAUS, P.; RYBKOVÁ, Z.; KOZÁK, O. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *J. Applied Clay Science, Czech Republic*, v. 53, p. 642-645, 2011.
- 6- NIU, P.; HAO, J. Efficient degradation of organic dyes by titanium dioxide-silicotungstic acid nanocomposite films: Influence of inorganic salts and surfactants. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, China*, v. 443, p. 501-507, 2014.
- 7- SILVA, A. C.; CEPERA, R. M.; PEREIRAB, M. C.; LIMA, D. Q.; FABRISC, J. D.; OLIVEIRA, L. C. A. Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. *J. Applied Catalysis B: Environmental, Brazil*, v. 107, p. 237-244, 2011.
- 8- SHIDPOUR, R.; SIMCHI, A.; GHANBARI, F.; VOSSOUGHIA, M. Photo-degradation of organic dye by zinc oxide nanosystems with special defect structure: Effect of the morphology and annealing temperature. *J. Applied Catalysis A: General, Iran*, v. 472, p. 198-204, 2014.
- 9- TOMUL, F.; BALCI, S. Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation. *J. Applied Clay Science, Turkey*, v. 43, p. 13-20, 2009.