



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS PILARIZADAS COM PILARES MISTOS DE ALUMÍNIO E FERRO PARA EMPREGO NA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO APLICANDO A REAÇÃO FENTON

L. G. S. Souza¹; F. Bertella¹; H. M. B. Eustáquio¹; S. B. C. Pergher¹

1-Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Av. Senador Salgado Filho, 3000. Bairro Lago Nova – CEP: 59072-970 – Natal- RN –
Brasil– Email: laizegeovana@hotmail.com

RESUMO: Uma argila bentonita foi pilarizada empregando pilares mistos de Fe e Al. Foram estudadas as quantidades relativas dos metais na solução pilarizante. Os materiais preparados foram caracterizados por difração de raios X e adsorção de nitrogênio. Os resultados mostram que o aumento da área específica está diretamente relacionado ao aumento do espaçamento basal. Os materiais preparados encontram-se pilarizados e possuem áreas maiores que a argila natural de partida. As argilas pilarizadas foram empregadas em reações de oxidação do composto orgânico azul de metileno em meio aquoso. Foi possível observar que os materiais que contém ferro são capazes de gerar radicais oxidantes que reagem com a molécula azul de metileno. Na reação Fenton, a baixas concentrações de azul de metileno (100 mg/L) quase que 100 % do corante é adsorvido. O material contendo apenas 4 % de Fe demonstrou elevado potencial como catalisador heterogêneo em reações com o azul de metileno.

PALAVRAS-CHAVE: Argilas pilarizadas, pilares mistos, azul de metileno, reação Fenton.

ABSTRACT: A pillared bentonite clay was mixed using pillars of Al and Fe relative amounts of the metals in solution pilarizante were studied. The prepared materials were characterized by X-ray diffraction and nitrogen adsorption. The results show that increasing the specific area is directly related to the increase of the basal spacing. The prepared materials are pillared and have larger areas than the starting natural clay. The pillared clays were employed in the oxidation of methylene blue organic compound in aqueous media. It was observed that the iron containing materials are capable of generating oxidizing radicals that react with the methylene blue molecule. In the Fenton reaction, a low concentration of methylene blue (100 mg/L) almost 100% of the dye is adsorbed. The material containing only 4% Fe showed high potential as heterogeneous catalyst in reactions with methylene blue.

KEYWORDS: Pillared clays, mixed pillars, methylene blue, Fenton reaction.

1. INTRODUÇÃO

As argilas bentoníticas compostas predominantemente pelo argilomineral montmorillonita, apresentam propriedades bem específicas, que nos mostra a diversidade de aplicações nos mais variados segmentos. Através de modificações químicas em sua estrutura, esses materiais podem proporcionar

um interesse ainda maior em seu emprego. Existem inúmeras aplicações industriais das argilas e uma delas é como catalisadores. Os catalisadores que a utilizam como base apresentam propriedades importantes, como a facilidade na reutilização e recuperação, condições experimentais de operação brandas, ganhos em seletividade e conversão (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009). A fim de obter



uma maior estabilidade térmica, maior espaçamento basal, além de atividade em diversas reações (Leite *et al.*, 2000); mediante a troca iônica de cátions da argila natural por cátions maiores, obtém-se um material, após a calcinação, com estrutura aberta e rígida, formada por óxidos que funcionam como pilares, proporcionando acessibilidade às superfícies internas das argilas.

Estes materiais apresentam alto potencial para serem empregados como catalisadores no tratamento de efluentes. Diversos segmentos da indústria têxtil utilizam corantes no tingimento de seus produtos, consumindo um enorme volume de água, que resulta na liberação de uma variedade de efluentes altamente coloridos, como o azul de metileno e o verde de metileno. Se não tratados antes de serem lançados em corpos hídricos, estes efluentes podem atingir reservatórios, contaminando-os e consequentemente prejudicando os seres vivos. Sabendo disso, diversos tipos de tratamentos vêm sendo empregados para a remoção desses compostos orgânicos, sendo alguns deles: coagulação, adsorção em carvão ativado, osmose reversa, dentre outros (Akin e Oner, 2013). Entretanto, são métodos baseados geralmente na separação dos poluentes da água, necessitando de pós-tratamento para a regeneração dos materiais adsorventes. Nesse contexto, surgem os processos oxidativos avançados (POA's) os quais têm sido relatados como sendo eficazes para a degradação de compostos orgânicos solúveis e contaminantes em águas e solos, podendo muitas vezes fornecer uma degradação quase que completa sob condições de temperatura e pressão ambientes (Andreozzi *et al.*, 1999). Um processo bastante utilizado e eficaz presente no grupo dos POA's é a reação Fenton, da qual através de sais de metais de transição, como os sais de ferro, promove a ativação dos radicais hidroxila altamente reativos, os quais atacam e destroem os poluentes orgânicos (Neyens e Baeyens, 2003).

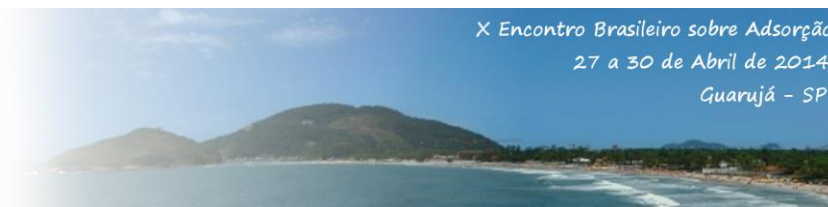
Em vista do exposto, o presente trabalho propõe a síntese e caracterização de argilas pilarizadas com pilares mistos de Al e Fe, analisando sua eficiência frente à degradação do corante azul de metileno aplicando a reação Fenton.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese das Argilas Pilarizadas

2.1.1. Material de partida: A argila utilizada no desenvolvimento deste trabalho é uma bentonita, do tipo montmorillonita, fornecida pela empresa Colorminas Colorificio e Mineração S/A, chamada de Poço A, com beneficiamento prévio.

2.1.2. Preparação da solução pilarizante e pilarização: Inicialmente foram preparadas as soluções pilarizantes empregando uma solução de NaOH 0,2 mol/L e uma mistura das soluções de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ e $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ambas também 0,2 mol/L. Foram realizadas sete misturas com diferentes porcentagens de Fe (0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 %). O NaOH foi adicionado lentamente sob a solução pilarizante e ficou sob agitação a temperatura de 60 °C. Ao final do gotejamento, a solução se manteve na temperatura de 60 °C, permanecendo em agitação por 24 horas. Após o fim do gotejamento a solução permaneceu em agitação durante 24 horas. O agente pilarizante apresentou uma relação molar OH/Al = 2. Para o preparo da suspensão de argila, foram utilizados 3 g de argila juntamente com 300 mL de água destilada, em uma relação de 1 g de argila/100 mL de água, sob agitação constante por um período de 2 horas a temperatura ambiente. Após, acrescentou-se a suspensão ao agente pilarizante com relação de 16 mEq (Al+Fe)/g de argila, permanecendo em agitação por mais 2 horas. Os materiais obtidos foram então separados por filtração a vácuo, secos a uma temperatura de 60 °C, calcinados em mufla a 450 °C e caracterizados. Os mesmos foram denominados da seguinte maneira: APXAlYFe, onde AP significa Argila Pilarizada, X significa a porcentagem de



solução pilarizante a base de alumínio usada e Y a porcentagem de solução pilarizante a base de ferro.

2.1.3. Caracterização dos materiais: Os materiais preparados foram caracterizados pelas seguintes técnicas: difração de raios X (DRX) e análise textural por adsorção de nitrogênio.

2.2. Ensaios de Adsorção e Oxidação do Azul de Metileno

2.2.1. Empregando argilas pilarizadas sem ferro: As reações estudadas foram primeiramente a adsorção pelos materiais obtidos e num segundo momento, a oxidação com a presença do H₂O₂. Como molécula modelo foi utilizado o corante azul de metileno da Vetec – Química Fina, em meio aquoso, utilizando o peróxido de hidrogênio (30 %), como o agente oxidante. Foram realizados três ensaios, com seus respectivos brancos, avaliando a concentração do azul de metileno, 100, 200, 400 e 800 mg/L, para determinação da concentração de equilíbrio. O mesmo foi realizado em um erlenmeyer de 250 mL, utilizando (de acordo com a reação) quantidades de 50 mL de uma solução de azul de metileno - AM (para cada uma das concentrações de 100, 200, 400 e 800 mg/L), 1 mL da solução de H₂O₂ (9,791 mol/L) e 0,2 g da amostra AP100Al0Fe (0Fe). Para os brancos, ao invés da solução de AM, 50 mL de água destilada foi utilizada. Na Tabela 1, está apresentada a organização dos ensaios, com seus respectivos brancos (B1, B2 e B3) e as reações (R1, R2 e R3). As reações ocorreram em um período de 4 horas, à temperatura ambiente e com controle de pH entre 3,0 e 4,0. Ao final de cada ensaio, as soluções foram separadas do meio reativo por centrifugação e as medidas de concentração foram realizadas com um espectrofotômetro UV-vis ($\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$).

Tabela 1. Ensaios de oxidação e adsorção do azul de metileno empregando a amostra 0Fe (argila pilarizada sem Fe).

Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3	
B1	R1	B2	R2	B3	R3
H ₂ O	AM	H ₂ O	AM	H ₂ O	AM
H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	-	-
-	-	0Fe	0Fe	0Fe	0Fe

2.2.2. Empregando argilas pilarizadas com ferro: Ensaios empregando o mesmo procedimento anterior foram realizados, entretanto, a concentração da solução de AM empregada foi a de 800 mg/L, e as amostras de argilas pilarizadas usadas foram as que continham 1, 4 e 10 % de Fe.

2.3. Análise dos Ensaios de Adsorção e Oxidação

Para o acompanhamento da avaliação da eficiência dos ensaios de adsorção e oxidação, as medições de concentração do azul de metileno foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis, marca HACH, modelo DM 5000. Para tal, as medições foram realizadas em uma cubeta de quartzo que possui 1 cm de caminho óptico e as análises foram registradas no comprimento de onda de 665 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Argilas Pilarizadas com Pilares Mistos de Alumínio e Ferro

A argila utilizada neste trabalho é uma montmorillonita do grupo da esmectita, que possui 58 m²/g e um espaçamento basal de 15,2 Å quando na forma hidratada e 9,7 Å na forma calcinada. A mesma já foi utilizada anteriormente em vários estudos de pilarização e adsorção (Bertella, 2009).



Os difratogramas de raios X das amostras pilarizadas com pilares mistos de Fe e Al estão apresentados na Figura 1.

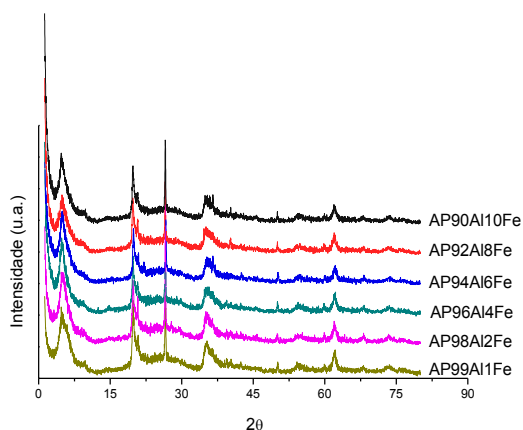


Figura 1. Difratogramas de raios X das argilas pilarizadas após a calcinação a 450 °C.

A primeira reflexão representa o espaçamento basal da argila. Através dessa análise observou-se que as amostras após o processo de pilarização apresentaram um deslocamento da reflexão indexada como 001 para valores menores de 2θ , indicando que as amostras encontram-se pilarizadas. A existência de um ombro em ângulos superiores ($2\theta = 10^\circ$) pode ser uma indicação da presença de uma fração de argila não modificada, ou pode mostrar que na pilarização as espécies são intercaladas de uma maneira irregular (Catrinescu *et al.*, 2012).

Foram realizadas análises texturais por adsorção de N_2 das argilas pilarizadas. As isotermas de adsorção/dessorção foram realizadas e estão apresentadas na Figura 2. Observa-se que as isotermas apresentam características do tipo IV de materiais com micro e mesoporosidade, além da presença de histereses típicas de materiais lamelares com poros do tipo fenda (Gregg e Sing, 1982).

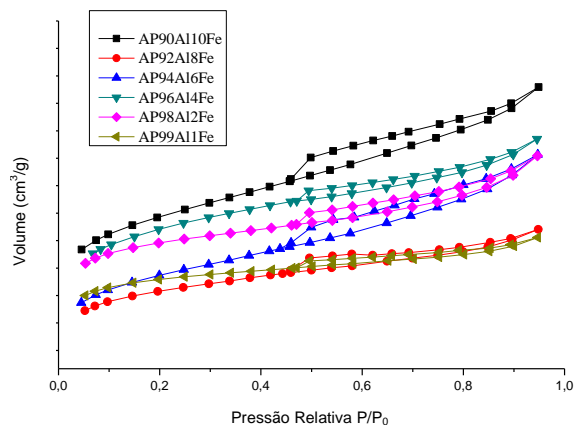


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das argilas pilarizadas após a calcinação a 450 °C.

A Tabela 2 apresenta os valores de espaçamento basal e os valores de área de cada amostra.

Tabela 2. Valores de espaçamentos basais e áreas específicas obtidos dos materiais pilarizados com diferentes teores de Fe e Al.

Material	d_{001} (Å)	S_{BET} (m ² /g)
AP90Al10Fe	18,62	270
AP92Al8Fe	17,72	201
AP94Al6Fe	17,72	218
AP96Al4Fe	18,62	256
AP98Al2Fe	17,72	242
AP99Al1Fe	18,62	209

Observa-se que aumento da área específica está diretamente relacionado ao aumento do espaçamento basal. As argilas pilarizadas com soluções contendo até 10 % de Fe apresentam elevada área específica, com valores muito aproximados entre si. Esses materiais encontram-se pilarizados e possuem áreas maiores que a argila natural de partida. Alguns trabalhos da literatura reportam argilas pilarizadas com pilares mistos de Al e Fe (Ladavos; Trikalitis e Pomonis, 1996; Barrault *et al.*, 2000; Storaro *et al.*, 1996; Najjar *et al.*,



2007). Eles obtiveram valores da reflexão (001) de aproximadamente 18,4 Å e 240 m²/g de área específica, valores similares aos encontrados neste trabalho.

3.2. Ensaios de Adsorção e Oxidação do Azul de Metileno Empregando Argilas Pilarizadas sem Ferro

As reações de degradação do AM foram monitoradas pela descoloração da solução em $\lambda = 665$ nm. A partir dos ensaios de adsorção e oxidação realizados, construiu-se uma isoterma de adsorção para a argila pilarizada contendo 100 % de Al, utilizando-se o corante azul de metileno. Para isso, calculou-se a quantidade adsorvida e/ou degradada da cor de AM por massa da AP100Al0Fe, q_e (mg/g), uma vez atingido o equilíbrio, após 4 horas de reação, Equação 01.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (01)$$

onde C_0 e C_e são, respectivamente, a concentração inicial e de equilíbrio da solução de AM (mg/L); V é o volume da solução de AM (0,05 L) e m é a massa da AP100Al0Fe utilizada (0,2 g).

A Figura 3 apresenta os ensaios de adsorção e oxidação empregando a AP100Al0Fe em presença apenas do AM e com o AM e o peróxido de hidrogênio.

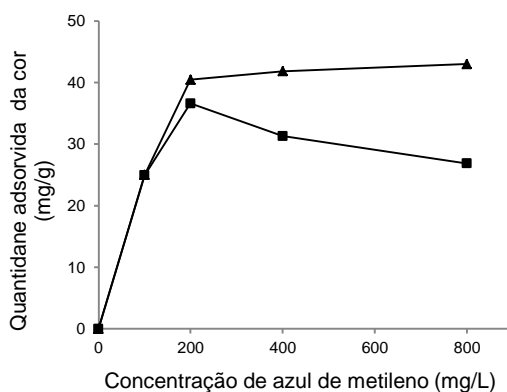


Figura 3. Quantidade removida da cor (q_e) do AM na amostra AP100Al0Fe: (■) AM e (▲) AM+H₂O₂.

Para soluções de AM de concentrações baixas é necessária uma quantidade de material muito pequena para adsorvê-lo, e conseqüentemente quanto mais material estiver presente ainda em solução, maior será a remoção da coloração do corante. Em presença de peróxido de hidrogênio nota-se que a eficácia do material adsorvente aumenta com o aumento da concentração inicial do corante. Esse fato mostra o poder de oxidação do peróxido mesmo sem a presença do catalisador Fe²⁺, indicando que nesse caso, além da adsorção do corante ocorrida, há também a oxidação do mesmo.

Se compararmos estas observações com o percentual de remoção do AM para cada uma dessas concentrações (Figura 4), notamos que a baixas concentrações de AM, 100 mg/L, quase que 100 % do corante é adsorvido em presença apenas do material e este valor se mantém com a adição do H₂O₂. Quando se emprega somente o H₂O₂, a remoção é muito pequena.

Observa-se que os materiais adsorvem o corante e que a remoção da cor aumenta com o tratamento da oxidação empregando o H₂O₂. Isso ocorre devido o H₂O₂ ter a capacidade de degradação apenas a presença da luz solar, pois nestes materiais não temos a presença de ferro.

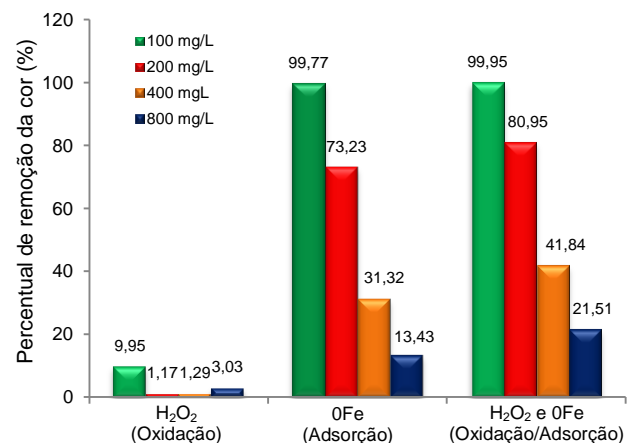


Figura 4. Percentual de remoção da cor do AM em diferentes concentrações do AM.



3.3. Ensaios de Adsorção e Oxidação do Azul de Metileno Empregando Argilas Pilarizadas com Ferro

Sabendo-se que durante as reações, o azul de metileno pode ser adsorvido pelo material, se este processo ocorrer juntamente com a reação de degradação, haverá uma competição entre esses dois processos, pois a diminuição da concentração do corante em solução ocorrerá devido aos processos de adsorção e oxidação catalítica. Partindo-se desse pressuposto, ensaios de adsorção e oxidação do corante foram realizados, utilizando argilas pilarizadas com diversos teores de Fe, a fim de investigar o efeito da presença do Fe^{2+} na estrutura desses materiais em reações de oxidação, em presença do H_2O_2 como agente oxidante (Figura 5).

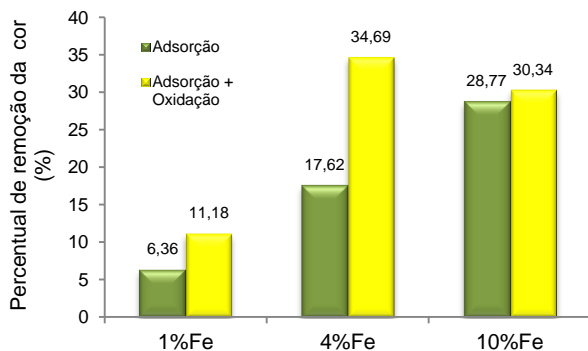


Figura 5. Eficiência da remoção da cor do AM empregando argilas pilarizadas com diferentes teores de Fe.

No início da reação de oxidação do corante, ocorre a descoloração do mesmo, formando intermediários possivelmente incolores, dependendo da concentração a qual o corante se encontra. Como a concentração utilizada foi muito alta (800 mg/L), o percentual de remoção da cor do corante ficou em torno de 35 %.

A descoloração representa as primeiras etapas do processo oxidativo e a oxidação desses intermediários deve ocorrer em várias etapas subsequentes. Diversos fenômenos podem estar ocorrendo nas reações e uma delas seria a adsorção desses intermediários

formados nos poros da argila, por isso o percentual de remoção da cor não foi mais significativo.

É possível perceber que a presença do H_2O_2 aumenta o poder de remoção da molécula de AM devido à geração de radicais oxidantes através da decomposição do mesmo. Para o catalisador AP96Al4Fe no ensaio de oxidação e adsorção, o valor da remoção foi de 34,69 %, o maior encontrado dentre todos os outros, demonstrando que em baixas % de Fe o catalisador já é bastante eficiente na oxidação do azul de metileno, mas isso também se deve ao fato de sua área específica ser a maior quando comparada aos outros catalisadores empregados, facilitando assim o acesso das moléculas do corante nos poros da argila. Esse resultado é um indício de que em mistos de Al/Fe, soluções contendo 4 % de Fe podem proporcionar materiais com óxidos de Fe funcionando como pilares e não somente “decorando” os pilares de Al.

À medida que essa % de Fe aumenta, nota-se que o valor da reações de oxidação cai um pouco. Isso pode ser explicado devido a quantidade de H_2O_2 (1 mL) ser insuficiente frente a quantidade de efluente, para promover as reações tanto de produção quanto de consumo de radicais hidroxila. Sendo assim, seria necessário um maior volume desse oxidante. Além disso, reações intermediárias onde o H_2O_2 está sendo consumido para a produção dos radicais hidroperóxidos podem estar ocorrendo, prejudicando assim o processo de oxidação do corante devido esses radicais apresentarem menor potencial de redução quando comparados aos radicais hidroxila.

As atividades dos materiais foram analisadas seguindo a remoção de coloração da solução de azul de metileno. Ensaios avaliando as identidades dos compostos formados seriam necessários para discutir a efetividade do processo quanto à toxicidade dos produtos gerados.



4. CONCLUSÃO

A pilarização da argila bentonita natural com pilares mistos de Al e Fe foi efetiva para os materiais com até 10 % de Fe, conduzindo a materiais com uma alta área específica. A utilização de pilares mistos de Al e Fe pode ser uma alternativa para aumentar a estabilidade de materiais pilarizados somente com pilares de Fe, como também proporcionar novas aplicações a estes materiais devido à presença dos pilares mistos, tais como oxidações tipo Fenton.

Nas reações de oxidação, a baixas concentrações de azul de metileno, 100 mg/L, quase que 100 % do corante é adsorvido e na medida em que essa concentração aumenta, o potencial de remoção do mesmo é diminuído, tornando-se difícil sua degradação.

As argilas pilarizadas com Fe bem distribuído foram materiais ativos em reações de oxidação. Acredita-se que devido a esse fator a AP96Al4Fe (contendo apenas 4 % de Fe) apresentou elevado potencial como catalisador heterogêneo em reações com azul de metileno, pois em baixas porcentagens é plausível que os óxidos desse metal estejam bem dispersos no material e encontrem-se na região interlamelar funcionando como pilar.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) For Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

AKIN, B. M.; ONER, M. Photodegradation of Methylene Blue With Sphere-Like ZnO Particles Prepared Via Aqueous Solution. *Ceramics International*, v. 39, p. 9759-9762, 2013.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) For Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

BARRAULT, J.; BOUCHOULE, C.; TATIBOUET, J.-M.; ABDELLAOUI, M.; MAJESTÉ, A.; LOULUDI, I.; PAPAYANNAKOS, N.; GANGAS, N. H. Catalytic Wet Peroxide Oxidation over mixed (Al-Fe) Pillared Clays. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130, 2000.

BERTELLA, F.; ACORSI, M.; BIESEKI, L.; SCHERER, R. P.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; LENGELER, H. C. M. Pilarização de argilas montmorillonitas com polihidroxicações de alumínio com diferentes relações de meq Al/g de argila. In: 15º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat) e 5º Congresso de Catálise do Mercosul (MERCOCAT). Armação dos Búzios – RJ, 2009.

CATRINESCU, C.; ARSENE, D.; APOPEI, P.; TEODOSIU, C. Degradation of 4-Chlorophenol From Wastewater Through Heterogeneous Fenton and Photo-Fenton Process Catalyzed by Al-Fe PILC. *Applied Clay Science*, v. 58, p. 96-101, 2012.

GREGG, C. F.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2 ed. London: Academic Press Inc., 1982.

LADAVOS, A. K.; TRIKALITIS, P. N.; POMONIS, P. J. Surface Characteristics and Catalytic Activity of Al-Pillared (AZA) and Fe-Al-pillared (FAZA) Clays for Isopropanol Decomposition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 106, p. 241-254, 1996.

LEITE, S. Q. M.; DIEGUEZ, L. C.; GIL, R. A. S. S.; MENEZES, S. M. C. Pilarização de Esmectita Brasileira Para Fins Catalíticos. Emprego de Argila Pilarizada na Alquilação de Benzeno com 1-dodéceno. *Química Nova*, v. 23, p. 149-154, 2000.

NAJJAR, W.; AZABOU, S.; SAYADI S.; GHORBEL, A.. Catalytic Wet Peroxide Photo-Oxidation of Phenolic Olive Oil Mill Wastewater Contaminants Part I. Reactivity of Tyrosol Over (Al-Fe)PILC. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 74, p. 11-18, 2007.

NEYENS, E.; BAEYENS J. Review: A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 98, p. 33-50, 2003.

eba 10
2014



X Encontro Brasileiro sobre Adsorção
27 a 30 de Abril de 2014
Guarujá - SP

STORARO, L.; LENARDA, M.; GANZERLA, R.; RINALDI, A. Preparation of Hydroxy Al and Al/fe Pillared Bentonites From Concentrated Clay Suspensions. *Microporous Materials*, v. 6, p. 55-63, 1996.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para Obtenção de Novos Produtos Commaior Valor Agregado. *Química Nova*, v. 32, p. 809-817, 2009.