

OBTENÇÃO DE COMPÓSITO MAGNÉTICO À BASE DE ZEÓLITA FAU PARA ADSORÇÃO CONTAMINANTES

Oneide Chire Quispe^{1*}; Henrique Cesar Musetti^{1,2}; Elaine Cristina Paris²

¹ UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235, SP 310. 13565-905, São Carlos, SP

² LNNA – Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP

*oneide_quispe@hotmail.com

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio

Resumo

A poluição aquática vem ganhando atenção cada vez maior nos últimos anos. Assim, é necessário o desenvolvimento de metodologias para descontaminação da água, tal como, o processo de adsorção. A problemática no uso de adsorventes está na dificuldade de imobilização, a fim de remover e reutilizar estes compostos. Assim, o presente trabalho teve como interesse a obtenção e modificação superficial da zeólita FAU, para avaliar a resposta deste material frente ao poluente fenol. A zeólita, impregnada com nanopartículas magnéticas, foi utilizada para avaliar a capacidade de adsorção de íons Pb^{2+} . A síntese foi feita pelo método sol-gel e modificada com surfactante. A ferrita de cobalto, material magnético, foi obtida por coprecipitação, enquanto que o compósito magnético foi obtido dispersando-se a zeólita em solução aquosa contendo $CoFe_2O_4$. Os estudos de adsorção foram realizados frente ao poluente (fenol 25 ppm ou íons Pb^{2+} 190 ppm) em concentração inicial conhecida. A zeólita, apesar de hidrofobizada com sucesso, não apresentou adsorção efetiva para o fenol. Já o compósito magnético apresentou remoção eficaz (cerca de 98%) dos íons Pb^{2+} em meio aquoso. Assim, verifica-se que o compósito de zeólita:ferrita é um candidato promissor para a remoção de íons metálicos em meio aquoso.

Palavras-chave: Zeólita; Ferrita; Compósito; Adsorção

MAGNETIC COMPOSITE OBTENTION BASED ON ZEOLITE FAU FOR CONTAMINANTS ADSORPTION

Abstract

Water pollution has been gained attention in recent years. Thus, it is necessary to develop methodologies for water decontamination, such as the adsorption process. The problem in the use of adsorbents is related to the difficulty of immobilization in order to remove and reuse these compounds. In this way, the present work had as interest the obtaining and superficial modification of FAU zeolite, in order to evaluate the response of this material to the phenol pollutant. Zeolite, impregnated with magnetic nanoparticles, was used to evaluate the adsorption capacity of Pb^{2+} ions. The synthesis was done by the sol-gel method and modified with surfactant. The cobalt ferrite (magnetic material) was obtained by coprecipitation, while the magnetic composite was obtained by dispersing the zeolite in aqueous solution containing $CoFe_2O_4$. The adsorption studies were carried out against the pollutant (phenol 25 ppm or Pb^{2+} ions 190 ppm) at a known initial concentration. The hydrophobized zeolite did not present effective adsorption to the phenol. However, the magnetic composite presented effective (about 98%) removal of Pb^{2+} ions in aqueous medium. In conclusion, it was verified that zeolite:ferrite composite is a promising candidate for the removal of metallic ions in aqueous medium.

Keywords: Zeolite; Ferrite; Composite; Adsorption

Publicações relacionadas: MUNETTI, H. C. Síntese de zeólita FAU e obtenção de compósito magnético: funcionalização de superfície e adsorção de poluentes em meio aquoso. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2016.

1 INTRODUÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície que ocorre quando uma espécie solúvel (soluto) entra em contato com uma superfície sólida porosa, que apresenta afinidade pela substância solubilizada (GRECCO, 2013).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e hidratados que apresentam alta porosidade e elevados valores de áreas superficiais (internas e externas), da ordem de centenas de metros quadrados por grama de material. Tais materiais podem ser facilmente regenerados e ter sua superfície facilmente modificada, facilitando a aplicação como adsorvente (CHAOUATI, 2013). As zeólitas contribuem para um ambiente mais limpo e seguro de várias maneiras. De fato, quase todas as aplicações de zeólitas foram impulsionadas por preocupações ambientais ou desempenham um papel importante na redução de resíduos tóxicos (TEODOSIU, 2008)

A modificação de superfície da zeólita, para sua possível interação com determinados grupos de contaminantes, se constitui basicamente na fixação de um agente de interesse à superfície de um determinado material, de modo que estes permaneçam efetivamente ligados após o procedimento, preservando a estrutura do material (BUSCA, 2008). Uma vez obtida a zeólita FAU, que possui característica hidrofílica, torna-se necessário modificar a superfície, de modo a aumentar a hidrofobicidade, tornando-a eficiente para a adsorção.

Compósitos magnéticos obtidos por meio da combinação de zeólitas e materiais magnéticos, tais como, óxidos de ferro, podem oferecer uma interessante alternativa para remoção de poluentes em meio aquoso, podendo ser removidos após o uso por meio de separação magnética (PERGHER, 2005).

Assim, visa-se obter da zeólita FAU e funcionalizar a superfície de modo a aumentar o caráter hidrofóbico e a afinidade por fenol, bem como obter um compósito de zeólita:ferrita de modo a avaliar a capacidade de adsorção por íons de metais pesados como Pb^{2+} , presentes em meio aquoso.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese da Zeólita Faujasita e Funcionalização

Como fonte de SiO_2 utilizou-se sílica vaporizada (Aerosil 380, Evonik Degussa®) e como fonte parcial de íons Na^+ utilizou-se Hidróxido de sódio (Synth®). Aluminato de sódio (Sigma Aldrich®) foi utilizado como fonte de íons Al^{3+} e também, como fonte parcial de íons Na^+ .

Dissolveu-se NaOH em água deionizada, sob agitação magnética vigorosa, até obter uma solução translúcida. A seguir, foi adicionado aluminato de sódio a esta solução, ainda sob agitação magnética, e aguardou-se a completa dissolução e hidrólise do sal. Adicionou-se SiO_2 gradativamente, sob agitação manual, obtendo-se um gel homogêneo. Em seguida, esse gel foi envelhecido por 24 horas e submetido a tratamento hidrotérmico, por 6 horas, à temperatura de $100^\circ C$, sob agitação magnética. A suspensão obtida foi submetida a lavagens e seco em estufa a $60^\circ C$.

Para a obtenção de zeólita hidrofóbica, foi realizada a funcionalização de sua superfície com HDTMA-Br. Neste tipo de modificação, o surfactante foi solubilizado em água e, em seguida, a zeólita foi adicionada à solução, a qual permaneceu sob agitação a $40^\circ C$ durante por 24 horas. Ao fim dessa reação, a zeólita foi separada por centrifugação e lavada até teste negativo para brometo com solução de $AgNO_3$.

2.2 Síntese da Ferrita de Cobalto e produção do Compósito (Zeólita:CoFe₂O₄)

Duas soluções contendo sais de ferro (III) ($0,40 \text{ mol L}^{-1}$) e de cobalto ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) foram preparadas separadamente. Em seguida, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação por 15 minutos. Posteriormente, foi adicionada solução aquosa de NaOH (3 mol L^{-1}) ao meio reacional. Este foi deixado em agitação por 30 minutos. Em seguida, a suspensão final foi submetida a lavagem e o precipitado seco em estufa. O sólido seco foi submetido a um tratamento térmico de $300^\circ C$ por 4 horas, seguido de um segundo tratamento a $700^\circ C$ por 3 horas, sendo novamente desagregado e caracterizado.

Para formação de um compósito, 0,5 g de ferrita foi suspensa em 40 mL de água destilada. Em seguida, 1,5 g de zeólita foi adicionado lentamente à suspensão, de modo a alcançar uma proporção de zeólita:ferrita (m/m) igual a 3:1. Após este processo o sistema foi submetido à sonicação. Uma vez

realizada a dispersão dos materiais, o sistema foi submetido à sonicação por mais uma 1 hora e depois centrifugado para separação e, seco em estufa por 12 horas.

2.3 Ensaios de Adsorção

Alíquotas de 40 mL de uma solução aquosa de Fenol (Sigma Aldrich®) de concentração 25 ppm foram adicionadas a frascos contendo massa previamente estabelecida de zeólita, sem e com modificação superficial (1,0 ou 10,0 g L⁻¹). Os experimentos foram conduzidos sob agitação magnética por 24 h. Em seguida, alíquotas da solução foram analisadas através de Espectrofotometria de UV-vis (269,5 nm).

Já para a adsorção do íon chumbo, alíquotas de 40 mL de uma solução aquosa de Nitrato de Chumbo II (Synth®) de concentração 180-220 ppm foram adicionadas a frascos contendo massa previamente estabelecida de zeólita (0,05 a 1,0 g L⁻¹). Os experimentos foram conduzidos sob agitação magnética. Decorridas 24 horas de ensaio, alíquotas da solução sobrenadante foram analisadas por intermédio de Espectrometria de Absorção Atômica com chama (283,31 nm).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de avaliar a capacidade de adsorção de fenol pelo adsorvente obtido, foram obtidos os espectros de UV-Vis para a zeólita FAU sintetizada com e sem modificação pelo surfactante HDTMA-Br. Esses resultados podem ser observados na Figura 1a:

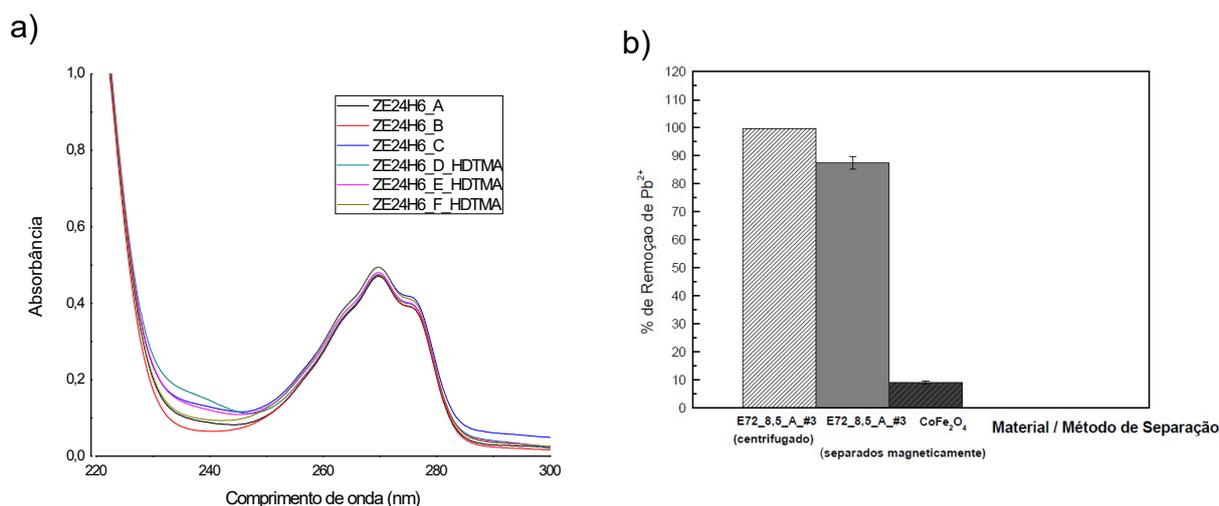


Figura 1: a) Espectro de UV-vis (300-220 nm) da alíquota da solução aquosa de Fenol (25 ppm) submetida a 24 horas de agitação magnética (280 rpm), na presença da zeólita FAU sintetizada com e sem modificação por HDTMA-Br. b) Porcentagem de remoção de íons Pb²⁺ de solução aquosa (concentração inicial de chumbo: 230 ppm) por ferrita de cobalto e composto zeólita:ferrita de cobalto (3:1) a 1,0 g L⁻¹, após 24 horas sob agitação mecânica (90 rpm).

Pode-se observar que não houve adsorção de fenol pela zeólita FAU, mesmo com a superfície modificada.

Já para a adsorção de chumbo, observa-se que o composto removido por centrifugação atingiu praticamente 100% de remoção de íons do metal. Já a ferrita de cobalto, em igual concentração, não atingiu remoção significativa deste poluente, subtraindo cerca de 5% de sua concentração inicial.

4 CONCLUSÃO

Foram obtidas nanopartículas de zeólita FAU nas condições de síntese empregando-se 24 horas de envelhecimento estático e por 6 horas de hidrotermalização a 100°C. A hidrofobização da zeólita foi alcançada empregando-se o surfactante HDTMA-Br. Entretanto, não apresentou-se eficiente para remoção de fenol de meio aquoso por meio de adsorção. Ferritas de cobalto

nanoparticuladas, foram obtidas com sucesso por meio de coprecipitação química. Foram obtidos compósitos magnético de zeólita FAU:CoFe₂O₄ (3:1) (m/m) com boa distribuição do material magnético sobre a matriz zeolítica, preservando a estrutura de ambos os componentes. Além disso, os compósitos obtidos mostraram-se interessantes para a remoção de íons chumbo (Pb²⁺) em meio aquoso por adsorção, e com bom potencial de reutilização neste processo.

AGRADECIMENTOS

Técnicos e Analistas da Embrapa Instrumentação pelo suporte técnico. Alunos do Grupo de pesquisa pela parceria. SISNANO/MCTI, CNPq, CAPES, FINEP e Embrapa/Rede AgroNano pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

GRECCO, S. D. T. F.; DO CARMO RANGEL, M. & URQUIETA- GONZÁLEZ, E. A. "Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas". *Quim. Nova*, 36 (1): 131, 2013.

CHAOUATI, N.; SOUALAH, A. & CHATER, M. "Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation". *C. R. Chim.*, 16 (3): 222, 2013.

TEODOSIU, C.; CATRINESCU C.; APREUTESEI E. R.; "SURFACTANT-MODIFIED NATURAL ZEOLITES FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS IN WATER PURIFICATION". *Environ. Engineering and Management Journal*, Vol.7, (2): pag:149-161, 2008.

BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C. & ARRIGHI, L. "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments". *J. Hazard. Mater.*, 160 (2): 265, 2008.

PERGHER, S. B.; OLIVEIRA, L. C.; SMANIOTTO, A. & PETKOWICZ, D. I. "Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água". *Quim. Nova*, 28 (5): 751, 2005.