

AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DO NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO À BASE DE ZEOLITA FAU PARA ADSORÇÃO DE CORANTE EM MEIO AQUOSO

M. R. Meirelles^{1,2}, J. O. D. Malafatti,^{2,3} C. R. Sciena^{2,3}, A. M. Raba⁴, A. Zenatti⁵, M. T. Escote⁵, E. C. Paris^{2,*}

¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Trab. Sancarlenense, 400, 13566-590, São Carlos - SP, Brasil.

² Embrapa Instrumentação, Rua 15 de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP

³ Universidade Federal de São Carlos UFSCar, Rod. Washington Luiz, 13565-905, São Carlos, SP.

⁴ Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Carretera Central del Norte, 150001, Tunja, Boyacá, Colombia, Universidad Francisco de Paula Santander, Avenida Gran Colombia, 12E-96, 540003, Cúcuta, Norte de Santander, Colombia

⁵ Universidade Federal do ABC (UFABC), Av. dos Estados, 5001, Santo André, SP

* Autor correspondente, e-mail: elaine.paris@embrapa.br

Resumo: A busca pela remediação da água contaminada é um tema de interesse mundial e o desenvolvimento adsorventes com melhor desempenho se faz necessário para resolução deste problema. A zeólita faujasita (FAU) é um aluminossilicato, com elevada área superficial e tamanho de poros definidos, que contribuem para o aumento da capacidade de adsorção. Contudo, a adsorção tem como desafio a recuperação do material adsorvente sem a adição de processos secundários. O presente trabalho teve como finalidade a obtenção de um compósito magnético de FAU:MgFe₂O₄ com modificação superficial pelo brometo de brometo de hexadeciltrimetilamio (CTAB) para adsorção do corante alaranjado de metila. Na modificação superficial foi observado que a presença de 1% CTAB promoveu o aumento da hidrofobicidade da FAU a partir do aumento do ângulo de contato de 23° a 113°. A análise de histerese magnética verificou que as nanopartículas de MgFe₂O₄ apresentaram valor de magnetização de saturação (Ms) igual a 5,90 emu g⁻¹, possibilitando a atividade magnética no compósito FAU:MgFe₂O₄, 3:1 (m/m), com valor de Ms de 0,47 emu g⁻¹. Na adsorção do corante alaranjado de metila, o compósito constituído por FAU modificada por 1% de CTAB apresentou capacidade adsorptiva três vezes superior comparado ao sem modificação superficial.

Palavras-chave: Zeólita, Compósito magnético, Adsorção, Corante, Modificação superficial.

EVALUATION SURFACE MODIFICATION OF MAGNETIC NANOCOMPOSITE BASED ON ZEOLITE FAU FOR DYE ADSORPTION IN AN AQUEOUS MEDIUM

Abstract: The search for the contaminated water remediation is a worldwide interest topic and the development of better performing adsorbents is necessary to solve this problem. Faujasite zeolite (FAU) is an aluminosilicate with high surface area and defined pore sizes, which contributes to the increase of adsorption capacity. Additionally, FAU possess a high reactivity that allows surface modification to enhance interaction with organic molecules. However, the main adsorption prosses challenge is the adsorbent material recovery without the addition of secondary processes. In this way, this work aims to obtain a FAU:MgFe₂O₄ magnetic composite with surface modification by hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) for adsorption of orange methyl dye. In the superficial modification, it was observed that the presence of 1% CTAB promoted the increase of FAU hydrophobicity by increasing the contact angle from 23° to 113°. The magnetic hysteresis analysis verified that the MgFe₂O₄ nanoparticles presented saturation magnetization value (Ms) of 5.90 emu g⁻¹, allowing the magnetic activity in 3:1 FAU:MgFe₂O₄ composite (w/ w), with (Ms) value of 0.47 emu g⁻¹. In the evaluation of the methyl orange dye adsorption, the FAU composite

modified by 1% CTAB presented three times higher adsorptive capacity compared to the one without surface modification.

Keywords: Zeolite, Magnetic composite, Adsorption, Dyes, Modified surface.

1. Introdução

Um dos principais métodos de remoção de contaminantes é por meio do processo de adsorção. Dentre os fatores que influenciam o processo de adsorção, encontram-se a área superficial, a distribuição e tamanho de poros do adsorvente, a natureza química do adsorvente e do adsorbato, o tamanho do adsorbato, a temperatura utilizada, o tipo de solvente, taxa de agitação, concentração das espécies, grupos funcionais superficiais e pH (SALAME, II; BANDOSZ, T. J, 2003).

Os adsorventes mais comuns são materiais porosos, tais como, alumina, carvão ativado, argilas e zeólitas. (AHMARUZZAMAN, M, 2008). Os altos valores de área superficial das zeólitas, assim como, a regularidade nos tamanhos e distribuição de poros, capacidade de troca iônica e seletividade fazem desses materiais adsorventes de interesse. Além disso, possuem elevada capacidade de regeneração e são facilmente modificáveis (CHAOUATI, N.; SOUALAH, A.; CHATER, M., 2013).

Uma forma de melhorar a interação dos adsorventes com moléculas orgânicas é por meio da modificação superficial, visando o aumento da hidrofobicidade superficial, de modo, a promover a melhor interação com o contaminante orgânico (por meio de forças de London) (ZAPATA, P. A. *et al*, 2013)

Um dos grandes desafios no uso desses adsorventes é a imobilização adequada para que apresentem remoção e reutilização eficientes. Visando superar esta dificuldade, zeólitas magnéticas têm sido estudadas na literatura. Para isto, nanopartículas de diferentes óxidos à base de ferro tem sido introduzidas na superfície da zeólita e as propriedades magnéticas e de adsorção frente a contaminantes inorgânicos e orgânicos são avaliadas (FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; GRACIANO, J. E. A., 2010). Ferritas são óxidos duplos de ferro e outro metal de fórmula geral MFe_2O_4 , sendo M é um elemento metálico bivalente (geralmente, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ou Cu^{2+}). A estrutura cristalina mais comum é a do tipo espinélio (AB_2O_4). Nos espinélios ferrimagnéticos, as propriedades magnéticas estão diretamente relacionadas às interações entre os íons nos sítios tetraédricos e octaédricos (NAKAGOMI, F, 2008).

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo realizar a modificação da zeólita FAU com o surfactante CTAB e ancorar nanopartículas magnéticas, a fim de possibilitar a remoção de poluentes orgânicos como o corante alaranjando de metila, seguido da remoção do sistema em meio aquoso.

2. Materiais e Métodos

2.1. Síntese da Zeólita FAU

As amostras de zeólita FAU foram obtidas pelo processo sol-gel seguido por tratamento hidrotérmico. A composição molar empregada foi de estequiometria geral 9,5 Na_2O : 1,0 Al_2O_3 : 14,0 SiO_2 : 288 H_2O (REINOSO, Deborah; ADROVER, María; PEDERNERA, Marisa, 2018). Como fonte de SiO_2 foi empregada a sílica Aerosil® 380 (Evonik Degussa), o hidróxido de sódio (Synth) foi utilizado como fonte parcial de íons Na^+ e o aluminato de sódio (Sigma Aldrich) como fonte de íons Al^{3+} . Após a obtenção de um gel viscoso a partir da homogeneização dos reagentes, foi realizado o envelhecimento estático por 24 h em bancada e posteriormente o tratamento hidrotérmico 100°C por cerca de 6 horas.

2.2. Modificação com Surfactante Catiônico

A modificação da superfície da zeólita com o uso do surfactante catiônico foi realizada com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (Sigma-Aldrich). Para isto, foi adicionado zeólita em

etanol anidro (Synth) e submetido à agitação magnética por 1 h em temperatura ambiente. Posteriormente, foi variada a massa do modificador CTAB de 1 a 10% (m/m) em relação à massa de zeólita e iniciado o procedimento de refluxo em banho de óleo por 24 h. Terminado esse período, foi executada a lavagem para retirada do excesso de íons brometo da suspensão e o sólido resultante foi seco em estufa de circulação à 60°C.

2.3. *Compósito FAU: Ferrita*

Inicialmente foi realizado a síntese das nanopartículas magnéticas de ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$) baseada no procedimento de Omer *et al.* (2013). Para isso foram misturadas soluções aquosas de concentração $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de $FeCl_3 \cdot H_2O$ (Sigma Aldrich) e de $MgCl_2 \cdot H_2O$ (Synth). Em seguida, foi adicionado 3 mol L^{-1} de NaOH (Synth) sob agitação constante. Após isto, a suspensão resultante foi lavada e centrifugada a 10.000 rpm por 10 minutos, até alcançar o pH próximo ao neutro. O material resultante foi seco em estufa de circulação de ar, submetido ao tratamento térmico de 500°C por 2 h. Posteriormente, 0,5 g da ferrita foi suspensa em 40 mL de água destilada. Em seguida, a de zeólita FAU foi adicionada lentamente à suspensão, de modo a alcançar uma proporção de zeólita:ferrita (m/m) igual a 3:1. A suspensão foi sonicada em ultrassom de ponteira, empregando-se 30 % de amplitude durante 30 minutos. O compósito resultante foi centrifugado e seco em estufa de circulação a 60°C.

2.4. *Caracterizações*

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) usando radiação $Cu K\alpha$ com $\lambda = 1,5488 \text{ \AA}$ (Shimadzu DRX 6000), operando a 30 mA e 30 kV na faixa de 2θ de 10 a 80° com varredura em etapas de 0,02° e velocidade de 1° min^{-1} . As medidas magnéticas da ferrita de magnésio e do compósito foram realizadas por histerese via magnetizador óptico (PPMS) modelo PPMS 9 Evercool - Quantum Design.

2.5. *Ensaio de Adsorção*

Para os ensaios de adsorção foram utilizadas alíquotas de 40 mL de alaranjado de metila (Sigma Aldrich) de concentração 5 ppm, que foram adicionadas a frascos contendo massa previamente estabelecida de zeólita comercial, zeólita sintetizada e do compósito zeólita:ferrita em concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Os ensaios foram realizados para as amostras sem e com modificação de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Os experimentos foram conduzidos sob agitação mecânica por 24 horas e posteriormente submetidos à centrifugação, empregando-se 10.000 rpm por 5 min. Os compósitos zeólita:ferrita foram removidos do meio com auxílio de um ímã de neodímio. Em seguida, alíquotas da solução sobrenadante foram analisadas através de espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-vis) em 269,5 nm.

3. Resultados e Discussão

Inicialmente foi realizado a análise do DRX para verificação e obtenção das fases puras e cristalinas dos materiais no compósito (Figura 1a). No difratograma é possível evidenciar que houve manutenção das fases ferrita de magnésio e zeólita FAU no compósito, pois os difratogramas de ambas foram conservados, apontando que o método de impregnação foi bem sucedido.

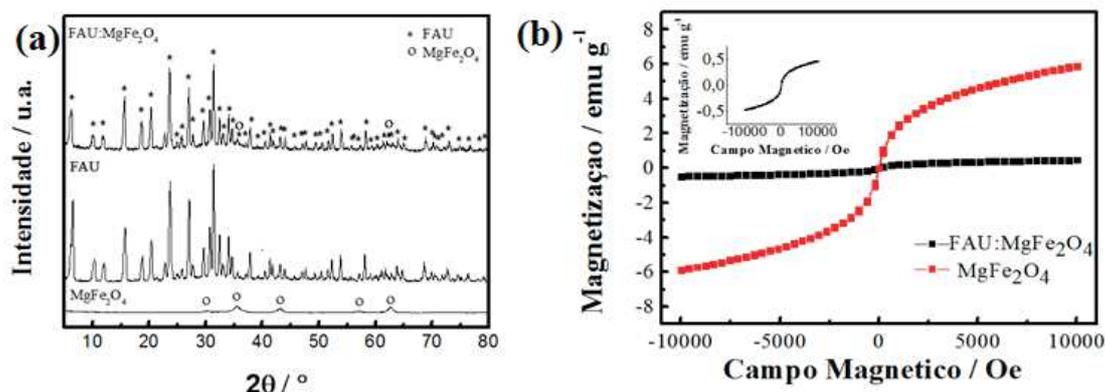


Figura 1. Resultados (a) DRX do composto, FAU e MgFe₂O₄; e (b) histerese magnética para o composto e MgFe₂O₄.

Para compreensão do comportamento magnético da ferrita de magnésio (MgFe₂O₄) isolada e do composto zeólita FAU:MgFe₂O₄ (3:1), foram realizadas medidas de histerese magnética que estão apresentadas na Figura 1b. Por meio dos resultados apresentados na Figura 1b, foi observado que a ferrita de magnésio apresenta uma magnetização de saturação (M_s) equivalente a 5,90 emu g⁻¹, magnetização remanente (M_r) de 0,10 emu g⁻¹ e campo coercitivo (H_c) de -22,47 Oe.

A fim de avaliar a hidrofobização promovida pelo CTAB na superfície da zeólita, foi realizada a caracterização por ângulo de contato. Na Figura 2 é possível observar que a presença do CTAB promoveu a hidrofobização das partículas da zeólita FAU, resultando em um aumento do valor do ângulo de contato de 27° para um máximo 113° com 1% de CTAB, após 16 s de análise.



Figura 2. Imagens e valores dos ângulos de contato das amostras de zeólita FAU modificadas com 0, 1 e 10% de CTAB, após 16 s de análise.

É possível observar que com o aumento de 1 para 10% de CTAB (Figura 2) não ocorreu um aumento do valor do ângulo de contato, que passou de 113° para 105°, respectivamente. Assim, verifica-se que nas condições de modificação empregadas, a concentração de 1% de CTAB pode ser considerada a condição ótima de aplicação para a hidrofobização da zeólita FAU.

Desse modo, a partir da otimização da hidrofobização da FAU, foi realizada a obtenção do composto magnético zeólita FAU e MgFe₂O₄ em uma relação mássica de 3:1, com 1% de CTAB como modificador.

Nos ensaios de adsorção do composto orgânico alaranjado de metila foram avaliadas as respostas do composto zeólita FAU:MgFe₂O₄ sintetizada com e sem modificação, empregando 1% de CTAB. Na Tabela 1 é possível observar que o composto sem modificação superficial por CTAB teve C_{ads} equivalente a 0,29 mg AM g⁻¹ de adsorvente, enquanto o material modificado teve o valor equivalente à 1,03 mg AM g⁻¹ de adsorvente. Esta melhora na adsorção desse corante aniônico pode ser atribuída a hidrofobização da FAU pelo CTAB, aumentando a interação com o poluente orgânico.

Tabela 1. Capacidade adsorptiva (C_{ads}) dos compósitos perante o corante alaranjado de metila (AM)(5ppm)

Material adsorvente	C_{ads} em mg de AM g^{-1} de adsorvente
FAU:MgFe ₂ O ₄	0,29
FAU-1% CTAB: MgFe ₂ O ₄	1,03

4. Conclusões

Portanto, a partir resultados obtidos observou-se que o compósito FAU-1%CTAB: MgFe₂O₄ apresentou característica hidrofóbica decorrente da modificação superficial com CTAB e atividade magnética advinda das nanopartículas MgFe₂O₄. Na adsorção do corante alaranjado de metila, o compósito possibilitou a maior remoção na presença do CTAB, três vezes superior, decorrente da melhor interação superficial do adsorvente com a molécula orgânica.

Agradecimentos

CAPES, CNPq Processo: 461384/2014-0, Rede AgroNano e Sisnano/MCTI.

Referências

- AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in colloid and interface science*, v. 143, n. 1, p. 48-67, 2008.
- CHAOUATI, N.; SOUALAH, A.; CHATER, M. Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation. *Comptes Rendus Chimie*, v. 16, n. 3, p. 222-228, 2013.
- FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; GRACIANO, J. E. A. Remoção de íons Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ de soluções aquosas usando compósito magnético de zeólita de cinzas de carvão. *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1275-1278, 2010.
- NAKAGOMI, F. Efeitos da Distribuição da População de Cobalto e Magnésio nas Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de Co_xFe_(3-x)O₄ e Mg_xFe_(3-x)O₄. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física, UNB, 130 p, 2008.
- OMER, M. I.; ELBADAWI, A.; YASSIN, O. Synthesis and Structural Properties of MgFe₂O₄ Ferrite Nanoparticles. *JAIS*, v. 1, p. 20-23, 2013.
- REINOSO, Deborah; ADROVER, María; PEDERNERA, Marisa. Green synthesis of nanocrystalline faujasite zeolite. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 42, p. 303-309, 2018.
- SALAME, II; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 264, n. 2, p. 307-312, 2003.
- ZAPATA, P. A. *et al.* Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid water. *Journal of Catalysis*, v. 308, p. 82-97, 2013.