

Sibele B. C. Pergher\*, Luiz C. A. Oliveira, Alessandra Smaniotto e Diego I. Petkowicz

Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 Erechim - RS

Recebido em 6/4/04; aceito em 20/12/04; publicado na web em 25/5/05

**MAGNETIC ZEOLITES FOR REMOVAL OF METALS IN WATER:** In this work the adsorption features of zeolites (NaY, Beta, Mordenite and ZSM-5) have been combined with the magnetic properties of iron oxides in a composite to produce a magnetic adsorbent. These magnetic composites can be used as adsorbents for contaminants in water and subsequently removed from the medium by a simple magnetic process. The magnetic zeolites were characterized by XRD, magnetization measurements, chemical analyses,  $N_2$  adsorption isotherms and Mössbauer spectroscopy. These magnetic adsorbents show remarkable adsorption capacity for metal ion contaminants in water.

Keywords: zeolite/iron oxide composite; magnetic adsorbents; metallic contaminants.

## INTRODUÇÃO

A aplicação de compósitos magnéticos para resolver problemas ambientais tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Compósitos magnéticos podem ser usados para adsorver contaminantes de efluentes industriais e, após a adsorção, podem ser separados por um simples processo magnético. Alguns exemplos desta tecnologia são a utilização de partículas magnéticas para acelerar a coagulação em esgoto<sup>1</sup>, magnetita recoberta com polímeros para remoção de radionuclídeos do leite<sup>2</sup> e poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno) para a remoção de corantes orgânicos<sup>3</sup>. Entretanto, estes materiais possuem baixa área superficial ou baixa capacidade de adsorção, o que limita sua aplicação. Além disso, a preparação destes materiais magnéticos demanda várias etapas, reagentes químicos especiais e procedimentos sofisticados. Nosso grupo vem desenvolvendo compósitos magnéticos, tais como argilas/óxido de ferro e carvão ativado/óxido de ferro com elevada área superficial e alta capacidade de adsorção<sup>4</sup> e, mais recentemente, adsorventes magnéticos de contaminantes metálicos baseados em diferentes zeólitas naturais impregnadas com óxido de ferro magnético.

As zeólitas naturais são materiais acessíveis, de baixo custo e excelentes trocadores iônicos, razão pela qual são empregadas para a adsorção de contaminantes metálicos. A capacidade de adsorção das zeólitas é resultante da sua alta área superficial e de sua carga líquida negativa nos canais de sua estrutura que atraem cátions tais como metais pesados<sup>5</sup>. Por estas razões, diferentes zeólitas têm sido estudadas como adsorventes de contaminantes metálicos<sup>6-11</sup>, as zeólitas empregadas neste trabalho possuem as seguintes estruturas<sup>12,13</sup>:

### Zeólita Y

Possui a mesma estrutura da zeólita X, a diferença está na relação Si/Al. A zeólita X tem uma relação Si/Al compreendida entre 1 e 1,5; enquanto que a zeólita Y tem relação Si/Al maior que 1,5. A estrutura está esquematizada na Figura 1 e apresenta dois sistemas de canais interconectados entre si:

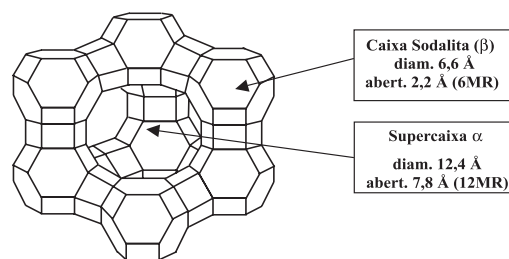


Figura 1. Estrutura da zeólita Y ou X

- um sistema formado pela união de supercaixas α (diâmetro interno de 12,4 Å), às quais se ingressa por aberturas formadas por 12MR (anéis de 12 membros) de diâmetro igual a 7,8 Å e
- um sistema de canais formado pela conexão alternada de caixas sodalitas (diâmetro interno igual a 6,6 Å) e supercaixa α, a qual se penetra por aberturas de 6MR de diâmetro igual a 2,2 Å.

### Zeólita ZSM-5

Também conhecida como Pentasil (alto % de silício), possui dois sistemas de canais elípticos que se cruzam: um retilíneo e outro sinusoidal, por onde se ingressam por aberturas de 10MR. Esta zeólita não possui cavidade. Sua estrutura está esquematizada na Figura 2.

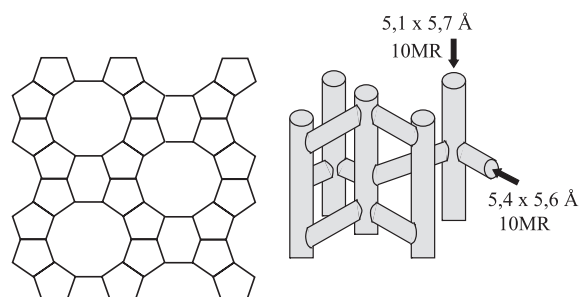


Figura 2. Estrutura da zeólita ZSM-5

\*e-mail: pergher@uri.com.br

## Zeólita Beta

Sua estrutura é formada pelo intercrescimento de dois polimorfos (A e B) muito relacionados entre si, com possibilidade que exista um terceiro (C). Os polimorfos são constituídos por um sistema tridirecional de canais delimitados por anéis de 12 membros interconectados. A Figura 3 representa estes polimorfos.

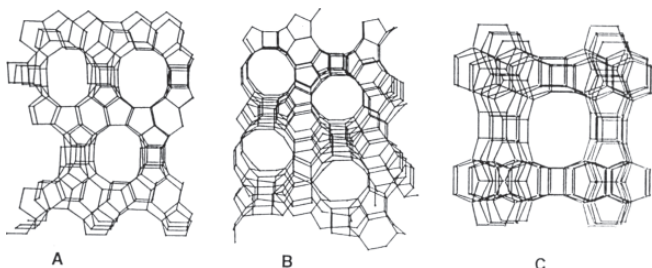


Figura 3. Perspectivas dos polimorfos A, B e C da zeólita Beta

## Zeólita mordenita

Possui relação Si/Al  $\geq 5$ , que a faz muito resistente a tratamentos térmicos e químicos. Esta zeólita possui dois sistemas de canais de abertura elíptica que se interconectam:

- um sistema de canais grandes, paralelo ao eixo c, ao qual se ingressa por anéis de 12 membros com diâmetro de 5,9 x 7,1 Å e
- um sistema de canais pequenos, paralelos ao eixo b, ao qual se ingressa por anéis de 8 membros com diâmetro de 2,7 x 5,7 Å.

Este tipo de sistema poroso permite uma difusão tridimensional, para moléculas pequenas como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc, e uma difusão unicamente monodimensional para moléculas de maiores tamanhos, como por ex. as moléculas orgânicas. Esta zeólita não possui cavidades. Sua estrutura está esquematizada na Figura 4.

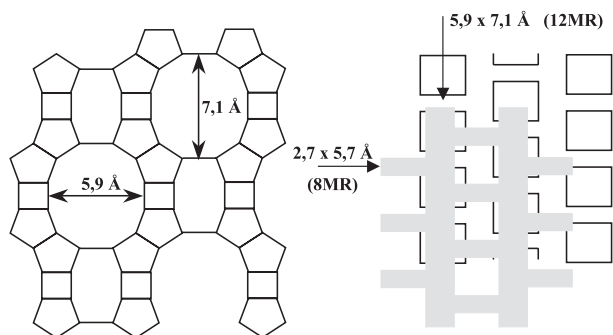


Figura 4. Estrutura da zeólita mordenita

Neste trabalho, as propriedades de adsorção das diferentes zeólitas foram combinadas com as propriedades magnéticas do óxido de ferro, para produzir adsorventes magnéticos. Estes adsorventes apresentam a vantagem de serem facilmente removidos do meio, após a adsorção dos metais, por um processo simples de separação magnética.

## PARTE EXPERIMENTAL

As zeólitas empregadas, Mordenita, Beta, NaY e ZSM-5, são zeólitas comerciais fornecidas pelo Instituto de Tecnologia Química – Valencia – Espanha.

Os compósitos foram preparados através de uma suspensão de zeólita em 400 mL de uma solução de FeCl<sub>3</sub> (7,8 g, 28 mmol) e FeSO<sub>4</sub> (3,9 g, 14 mmol) a 70 °C. Uma solução de NaOH (100 mL, 5 mol L<sup>-1</sup>) foi adicionada lentamente, para que ocorresse a precipitação do óxido de ferro. Da mesma forma, o óxido de ferro pode ser sintetizado independentemente. A quantidade de zeólita utilizada foi ajustada para se obter uma razão em massa de zeólita:óxido de ferro de 3:1. Os materiais obtidos foram secos a 80 °C por 3 h.

Os materiais preparados, bem como as zeólitas de partida, foram caracterizados por diversas técnicas complementares: difração de raios-X, análise química, análise textural por adsorção de N<sub>2</sub> e espectroscopia Mössbauer.

As análises de difração de raios-X foram realizadas num Diffractômetro modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu – K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54$  Å).

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas com uma fonte de <sup>57</sup>Co/Rh na temperatura do N<sub>2</sub> líquido e calibrado com  $\alpha$ -Fe.

As medidas de magnetização foram realizadas com magnetômetro portátil com um campo fixo de 0,3 T<sup>14</sup>.

A caracterização textural dos materiais foi feita utilizando um Autosorb-1 da Quantachrome.

As isotermas de adsorção foram obtidas em um sistema batelada com 50 mg dos compósitos em 30 mL de soluções padrão de Zn<sup>2+</sup> ou Cu<sup>2+</sup> (100, 200, 500 e 1000 mg/L). Todas as soluções foram mantidas por 24 h a 28  $\pm$  2 °C, em um banho de temperatura controlada e pH = 5,0 ajustado com HCl diluído. As concentrações do metal foram determinadas em um Espectrômetro de Absorção Atômica (Varian -AA55) usando como fonte de energia chama de ar/acetileno.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização das zeólitas

A Figura 5 mostra os difratogramas de raios-X das zeólitas empregadas. Ao compará-los com os da literatura<sup>13,15</sup>, confirma-se a estrutura das zeólitas de partida e que as mesmas possuem alta cristalinidade.

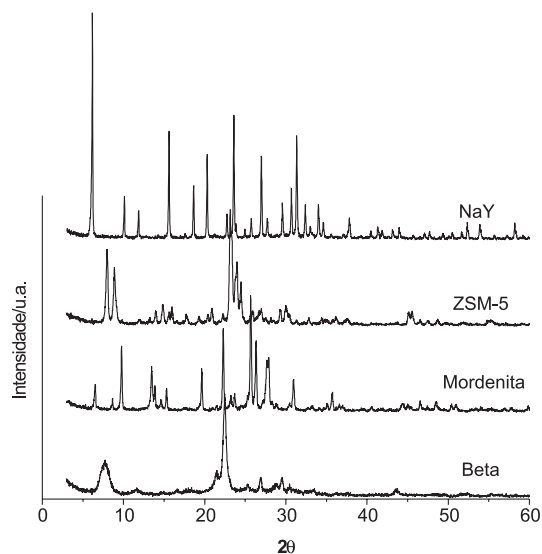


Figura 5. Difratogramas de raios-X das zeólitas utilizadas como suporte

As isotermas de adsorção de nitrogênio mostraram que os materiais são microporosos (isotermas do tipo I). A partir destes da-

dos de adsorção foram calculadas as áreas superficiais específicas, empregando a equação BET e estes resultados, bem como a relação Si/Al dos materiais, estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características físicas e químicas das zeólitas

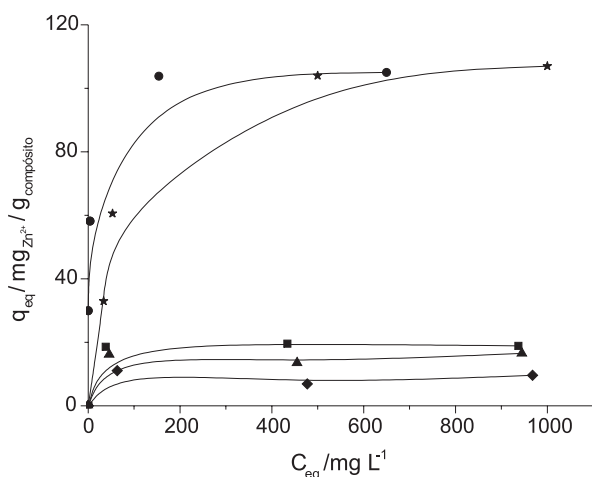
Zeólitas	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Relação Molar SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mordenita	525	15
Beta	730	25
NaY	568	5,2
ZSM-5	422	50

### Adsorção de metais

Os compósitos formados a partir das diferentes zeólitas, na proporção 3:1 (zeólita:óxido de ferro), foram utilizados na adsorção de íons Zn<sup>2+</sup>. As isotermas de adsorção de Zn<sup>2+</sup> estão mostradas na Figura 6.

O compósito formado a partir da zeólita NaY adsorve quantidades muito superiores aos compósitos formados das zeólitas Beta, Mordenita e ZSM-5. Para concentrações de metais maiores que 185 mg L<sup>-1</sup> o adsorvente satura, atingindo uma capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 114 mg/g<sub>compósito</sub> de Zn<sup>2+</sup>. Além disso, o compósito NaY:óxido de ferro 3:1 apresentou capacidade de adsorção semelhante à zeólita pura, esta última com capacidade máxima de adsorção de Zn<sup>2+</sup> de aproximadamente 111 mg/g<sub>NaY</sub>, sugerindo que a presença do óxido de ferro para a formação do compósito magnético não afeta a capacidade de adsorção do material.

A Figura 6 mostra ainda que a capacidade de adsorção dos compósitos magnéticos aumenta na seguinte ordem: ZSM-5/óxido de Fe < Beta/óxido de Fe < Mordenita/óxido de Fe < NaY/óxido de Fe. Esta ordem está relacionada com a capacidade de troca catiônica (CTC) das zeólitas. A zeólita de maior CTC (menor relação Si/Al) formou o compósito magnético com maior capacidade de adsorção de íons Zn<sup>2+</sup>.

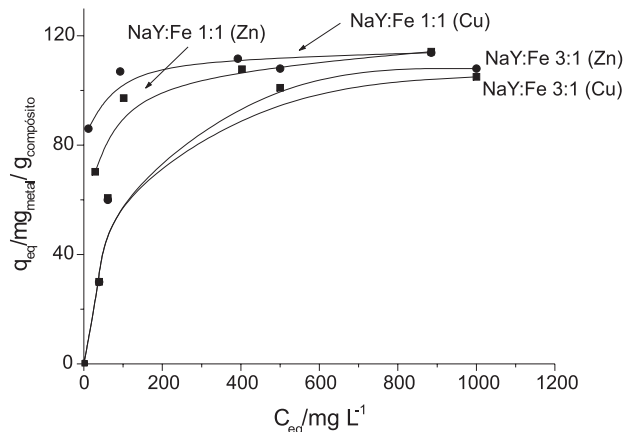


**Figura 6.** Isotermas de adsorção de Zn<sup>2+</sup> sobre os compósitos zeólitas:óxido de ferro 3:1. (●) NaY:óxido de Fe; (■) Mordenita:óxido de Fe; (▲) Beta:óxido de Fe; (◆) ZSM5:óxido de Fe; (★) NaY pura

Os experimentos de adsorção utilizando as outras zeólitas puras, ZSM-5, mordenita e Beta, apresentaram as mesmas capacidades de adsorção dos respectivos compósitos, sugerindo, como no

caso da zeólita NaY, que a presença do óxido de ferro não inibe a adsorção de metais nos compósitos formados.

A Figura 7 mostra a comparação entre as isotermas de adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> utilizando os compósitos com a zeólita NaY contendo diferentes quantidades de óxido de ferro. Foram realizados testes de adsorção comparativos com compósitos nas proporções NaY:óxido de ferro 3:1 e NaY:óxido de ferro 1:1.



**Figura 7.** Isotermas de adsorção de Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> sobre os compósitos NaY:óxido de ferro 3:1 e NaY:óxido de ferro 1:1

As isotermas de adsorção apresentadas na Figura 7 mostram que a capacidade máxima de adsorção para cobre e zinco pelos compósitos não é afetada significativamente quando se aumenta a quantidade de óxido de ferro depositado na superfície da zeólita. Desta maneira, pode-se aumentar o teor de óxido de ferro magnético na superfície do suporte, visando facilitar a separação por atração magnética.

### Caracterização dos compósitos

As análises químicas e as medidas de magnetização para alguns dos materiais preparados estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Análises químicas e medidas de magnetização

Amostra	Magnetização (JT <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )	Óxido de Fe (m/m %)
Óxido de Fe puro	62	Aprox. 70 <sup>a</sup>
Zeólita NaY pura	0	0
NaY: óxido de Fe 3:1	18	26 <sup>b</sup>

a- (FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); b- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O óxido de ferro puro (sem zeólita) mostrou uma magnetização de 62 JT<sup>-1</sup>kg<sup>-1</sup>, que é similar à da fase maghemita γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>16</sup>. A Figura 8 ilustra o processo magnético de atração do compósito NaY:óxido de ferro.

As análises químicas dos compósitos mostraram somente a presença de Fe<sup>3+</sup>, sugerindo que o Fe<sup>2+</sup> adicionado é completamente oxidado durante o processo de preparação dos materiais. Para o óxido de ferro puro foi observada uma relação Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 7 pela análise química e espectroscopia Mössbauer.

A análise de difração de raios-X dos compósitos (Figura 9) mostrou uma fase cúbica de óxido de ferro (d= 2,50; 2,91; 1,60; 3,28 Å), que pode ser relacionada à presença de maghemita com um parâmetro de rede (a<sub>0</sub>) de 8,350 Å.

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos compósitos mos-

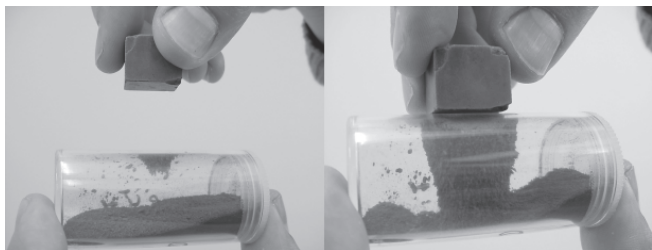


Figura 8. Fotografia do processo de atração magnética do composto NaY:óxido de Fe

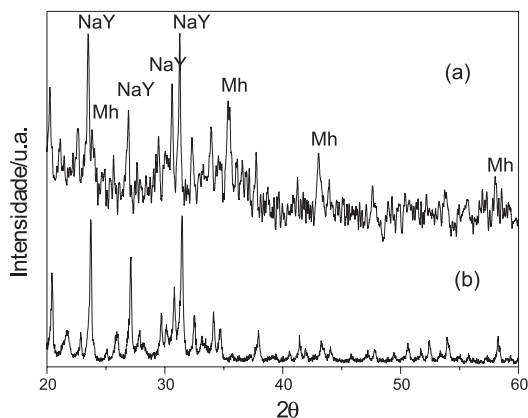


Figura 9. Difratogramas de raios-X para (a) composto NaY:óxido de ferro 3:1 e (b) zeólita NaY pura. (NaY=zeólita e Mh=maghemita)

traram uma diminuição da área superficial em relação às zeólitas de partida. A Figura 10 ilustra as isotermas de adsorção de nitrogênio para o composto de NaY:óxido de Fe 3:1 e a zeólita NaY pura, apresentando áreas específicas BET de  $381 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $V_{\text{microporos}} = 0,148 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e  $568 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $V_{\text{microporos}} = 0,267 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), respectivamente. Estes decréscimos de área superficial BET e volume de microporos são devidos, provavelmente, ao preenchimento parcial dos poros da zeólita pelo óxido de ferro formado na superfície.

Os parâmetros Mössbauer obtidos a 80 K (Tabela 3) para o óxido de ferro puro (Figura 11a) sugere a presença de maghemita como fase predominante (campo hiperfino para o sítio octaedro,  $B_{\text{hf}}^{\text{Oct}} = 51,53 \text{ T}$ , RA = 55%; para o sítio tetraédrico,  $B_{\text{hf}}^{\text{Tet}} = 49,44 \text{ T}$ , RA = 33%) e, em menor quantidade, goethita (RA = 12%;  $B_{\text{hf}} = 46,51 \text{ T}$ ). O espectro Mössbauer à temperatura ambiente para o composto NaY:óxido de ferro sugere a presença de materiais de pequeno tamanho de partícula, devido ao duplete central (Figura 11b). Este material, após tratamento com  $\text{H}_2$  mostrou a presença de fases de ferro metálico (Figura 11c), que é atraído mais fortemente por um ímã. Estes resultados estão de acordo com estudos de redução à temperatura programada apresentados na literatura<sup>17</sup>,

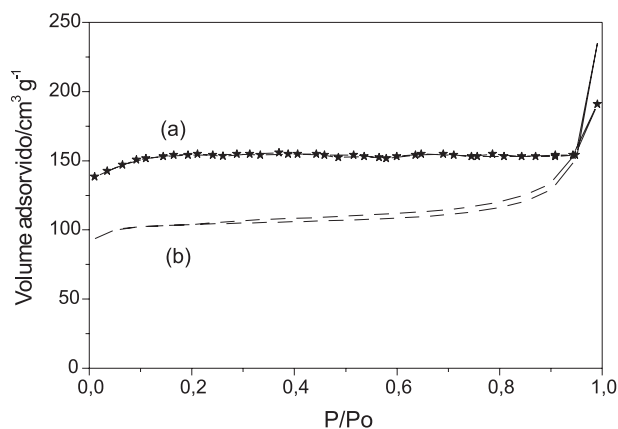


Figura 10. Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio para (a) zeólita NaY pura e (b) composto zeólita NaY:óxido de Fe 3:1

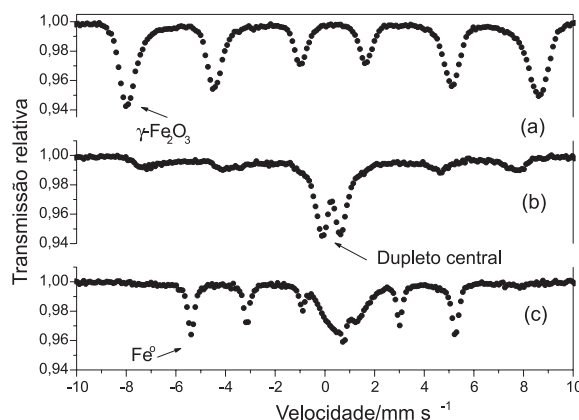


Figura 11. Espectros Mössbauer do óxido de ferro puro (a), composto NaY:óxido de ferro 3:1 (b) e composto NaY:óxido de ferro 3:1, tratado termicamente com  $\text{H}_2$  por 1h (c)

sugerindo que a aproximadamente 823 K ocorre a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para a formação de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), conforme mostrado na Equação 1.



Em temperaturas mais elevadas, a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  deverá ser reduzida a  $\text{Fe}^0$  (Equação 2):



As medidas de magnetização dos compostos após tratamento com  $\text{H}_2$  a 873 K, para a formação de espécies reduzidas, mostrou

Tabela 3. Parâmetros Mössbauer para o óxido de ferro puro e o composto NaY:óxido de ferro 3:1

Amostra	Espécie	$B_{\text{hf}}/\text{T}$	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	RA/%
Óxido de ferro puro	Mh <sup>oct</sup>	51,53	0,44	~-0,01	55
	Mh <sup>tetr</sup>	49,44	0,39	-0,01	33
	Gt	46,51	0,43	-0,20	12
NaY:óxido de Fe 3:1	Mh <sup>oct</sup>	51,34	0,45	0,06	20
	Mh <sup>tetr</sup>	49,02	0,39	0,02	12
	Gt	48,52	0,46	-0,20	47

$B_{\text{hf}}$  = Campo hiperfino;  $\delta$  = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\Delta$  = desdobramento quadrupolar; RA = área espectral relativa; Mh<sup>oct</sup> = maghemita com coordenação octaédrica; Mh<sup>tetr</sup> = maghemita com coordenação tetraédrica; Gt = goethita.

que houve um aumento de magnetização de 18 para 33  $\text{JT}^{-1}\text{kg}^{-1}$ , facilitando, desta maneira, a separação do sólido adsorvente do meio aquoso por atração com um ímã.

## CONCLUSÃO

As propriedades de adsorção das zeólitas podem ser combinadas com óxidos de ferro para produzir adsorventes magnéticos. A preparação é simples e não requer nenhum reagente especial. Os compósitos mostraram alta capacidade de adsorção para diferentes metais em solução aquosa, não apresentando redução na capacidade de adsorção quando comparados com as zeólitas puras de partida.

Quatro tipos de óxidos de ferro são normalmente formados sob as condições de reação empregadas neste trabalho:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) e  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  (goethita). Dentre estes óxidos, somente os dois primeiros, magnetita e maghemita, são magnéticos com magnetização de saturação ( $\sigma$ ) de 100 e 60  $\text{J T}^{-1}\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. As medidas de magnetização, DRX e espectroscopia Mössbauer sugerem que a principal fase magnética formada foi a maghemita, possivelmente com pequenas quantidades de goethita.

## AGRADECIMENTOS

À FAPERGS, URI – Campus Erechim e ao CNPq pelo auxílio financeiro, a J. D. Fabris e P. Couceiro pelas análises de Mössbauer, ao Prof. R. M. Lago pelas análises de área superficial e ao Laboratório de Difração de raios-X – UFRGS pelas análises de DRX.

## REFERÊNCIAS

1. Booker, N. A.; Keir, D.; Priestley, A.; Rithchie, C. D.; Sudarmana, D. L.; Woods, M. A.; *Water Sci. Technol.* **1991**, 123, 1703.
2. Sing, K. S.; *Technol. Profile* **1994**, 21, 60.
3. Safarik, I.; Safarikova, M.; Buricova, V.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, 60, 1448.
4. Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Sapag, K.; Garg, V. K.; Lago, R. M.; *Appl. Clay Sci.* **2003**, 22, 169.
5. Cadena, F.; Rizvi, R.; Peter, R. W.; *Proc. 22<sup>nd</sup> Midi Atlantic Industrial Waste Conference*, Drexel University, 1990, 77.
6. Peña, Y. P. De; López, W.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; Gallignani, M.; Brunetto, R.; Carrero, P.; Rondon, C.; Imbert, F.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, 403, 249.
7. Fungaro, D. A.; Silva, M. G. da; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1081.
8. Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1145.
9. Trgo, M.; Peric, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 260, 166.
10. Pergher, S. B. C.; Caovilla, M.; Detoni, C.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 397.
11. Jimenez, R. S.; Bosco, S. M. D.; Carvalho, W. A.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 734.
12. Giannetto, G. P.; *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, EdIT - Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas: Venezuela, 1990.
13. Valencia, S. V.; *Tese de Doutorado*, Universidade Politecnica de Valencia, Valencia, Espanha, 1997.
14. Coey, J. M. D.; Cugat, O.; Fabris, J. D.; *Rev. Fis. Appl. Instrum.* **1992**, 7, 25.
15. Ballmoos, R. von; *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Butterworth: U.K., 1984.
16. Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Mussel, W. N.; Rios, R. V. R. A.; Lago, R. M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130, 2165.
17. Yang, R. T.; Tharappiwattananon, N.; Long, R. Q.; *Appl. Catal., B* **1998**, 19, 289.