

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS MAGNÉTICOS DE ZEÓLITA SINTÉTICA

M. Yamaura, D. A. Fungaro e T. E. M. de Carvalho
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Butantã – São Paulo, SP
CEP 05508-000
myamaura@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

Estudaram-se dois tipos de compósitos magnéticos contendo zeólita sintética e nanopartículas de magnetita. A zeólita sintética foi obtida das cinzas de carvão mineral. As nanopartículas de magnetita foram preparadas por precipitação básica de íons Fe^{2+} e de íons Fe^{2+}/Fe^{3+} . Os compósitos magnéticos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier e difração de raios-x. Também, caracterizaram-se a zeólita sintética e as nanopartículas de magnetita para comparação. Estimou-se o tamanho dos cristalitos sendo menores do que 20 nm utilizando a equação de Scherrer. Os compósitos apresentaram-se como aglomerados de nanopartículas formando micropartículas e exibiram propriedades superparamagnéticas.

Palavras-chave: zeólita magnética, cinzas de carvão, nanopartículas de magnetita, superparamagnético, carregador magnético.

INTRODUÇÃO

A tecnologia que utiliza carregadores magnéticos é conhecida em ensaios biológicos e combina duas técnicas de separação, por adsorção e a magnética, em um único processo, simples e compacto.

Os carregadores magnéticos possuem sítios ativos com afinidade pelos compostos biológicos como enzimas, proteínas e bactérias, e possuem propriedades magnéticas devido à presença de nanopartículas magnéticas na sua composição.

Eles podem também ser empregados com sucesso como uma tecnologia alternativa de tratamento de águas residuárias ^(1, 2, 3, 4, 5) por meio da remoção de contaminantes por adsorção e retirados do meio líquido por separação magnética ao

serem atraídos por um ímã, dispensando o uso de filtração ou centrifugação normalmente utilizado na separação sólido-líquido.

Devido ao fenômeno superparamagnético ⁽⁶⁾, uma característica intrínseca de nanopartículas magnéticas, os carregadores magnéticos não retêm a magnetização após a retirada do campo magnético de forma que se desaglomeram e podem ser resuspenso em um outro meio líquido, possibilitando a reutilização após a dessorção dos contaminantes. É uma tecnologia de baixo custo e de fácil aplicabilidade, sem geração de efluentes secundários.

Carregadores magnéticos têm sido preparados a partir de resíduos industriais como uma das maneiras de utilizar as potencialidades dos mesmos e evitar os impactos ambientais decorrentes da sua disposição inadequada no meio ambiente. Encontrar potencialidades de utilização para resíduos, industriais ou não, contribui com o desenvolvimento sustentável, retirando do meio ambiente possíveis poluentes e dando-lhes um destino nobre ^(7, 8).

Neste trabalho, carregadores magnéticos de zeólitas obtidos a partir de uma combinação de zeólita sintética, preparada de cinzas de carvão mineral, e nanopartículas de magnetita ⁽⁹⁾ foram caracterizados. As cinzas de carvão mineral, um resíduo abundante e poluente, foram convertidas em zeólita sintética ^(10, 11) por meio de tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio. As nanopartículas de magnetita foram preparadas por precipitação com uma base variando-se os reagentes precursores de íons de ferro.

EXPERIMENTAL

MAGNETITA SINTÉTICA

1. preparou-se a magnetita por precipitação a partir dos íons de Fe^{2+} obtidos da dissolução de sulfato ferroso. Uma solução de NaOH foi adicionada lentamente, sob agitação com um dispersor da Quimis Q252-K28, à solução de Fe^{2+} até tornar-se básica. O precipitado foi aquecido em banho-maria a fim de obter a magnetita. Após o resfriamento, o precipitado preto foi lavado com água destilada, seco à temperatura ambiente e moído. Neste estudo, a magnetita obtida dos íons de Fe^{2+} foi chamada de Mag1.

2. preparou-se a magnetita por precipitação a partir de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} obtidos da dissolução de sais de cloreto. Uma solução de NaOH foi adicionada lentamente à solução contendo os íons de ferro, sob agitação com um dispersor, até tornar-se básica para obter as nanopartículas de magnetita ⁽⁹⁾. O precipitado preto foi lavado com água destilada, seco à temperatura ambiente e moído. A magnetita foi chamada de Mag2.

ZEÓLITAS SINTÉTICAS

As cinzas leves de carvão foram tratadas por ativação hidrotérmica alcalina ⁽¹²⁾ para obter a zeólita sintética. As cinzas, coletadas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Estado do Paraná, foram misturadas com solução de NaOH 3,5 mol L⁻¹ e aquecida na estufa a 100°C, por 24 h. A razão massa de cinza /volume de solução de NaOH foi de 0,125 g mL⁻¹. A suspensão foi filtrada, o sólido lavado com água destilada e seco em estufa a 40°C. O produto final foi chamado de ZM3.

COMPÓSITOS DE ZEÓLITAS MAGNÉTICAS

Prepararam-se as zeólitas magnéticas de duas maneiras:

1. precipitou-se a magnetita a partir de íons de Fe^{2+} obtidos da dissolução de sulfato ferroso segundo o procedimento descrito para preparação da magnetita Mag1. Após o resfriamento, a magnetita foi lavada com água destilada e resuspensa em água destilada. Adicionou-se lentamente o pó de zeólita sintética ZM3, sob agitação no dispersor. Utilizou-se a relação zeólita/magnetita (m/m) igual a 3. O produto foi lavado com água destilada, seco à temperatura ambiente e moído. O produto final foi chamado de ZM39.

2. precipitou-se a magnetita a partir de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} obtidos da dissolução de sais de sulfato. A solução de íons de ferro foi aquecida, em torno de 50°C, até a completa dissolução dos sais. Uma solução de NaOH foi adicionada lentamente à solução de ferro, sob agitação, até tornar-se básica. O precipitado foi lavado com água destilada e resuspensa em água destilada. Adicionou-se lentamente o pó de zeólita sintética ZM3, sob agitação. Utilizou-se a relação zeólita/magnetita (m/m) igual a 2,4. O produto foi lavado com água destilada, seco na estufa a 90-100°C e moído. O produto final foi chamado de ZM3D.

CARACTERIZAÇÃO

Caracterizações físicas foram realizadas nas amostras Mag1, Mag2, ZM3, ZM39 e ZM3D para verificar a morfologia, identificar as principais bandas de absorção na região do infravermelho e estimar o tamanho das partículas de magnetita.

As fotos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30.

Utilizou-se um espectrômetro Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet para análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

A análise por difratometria de raios-x (DRX) foi realizada com um difratômetro D/MAX-2000 utilizando radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), a 20 kV e 40 mA. Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados da medida da largura a meia altura dos picos de difração correspondentes ao plano (hkl) 311 aplicando-se a equação de Scherrer (A) ⁽¹³⁾.

$$D_{rx} = (0,9 \times \lambda) / (\Delta\theta \times \cos\theta) \quad (\text{A})$$

Sendo: λ = comprimento de onda (1,5406 Å) da radiação incidente $\text{CuK}_{\alpha 1}$

$\Delta\theta$ = largura na meia altura da radiação de ângulo 2θ , em radianos

θ = ângulo Bragg

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Obteve-se a Mag2 como um pó de cor castanho escuro. Este pó provavelmente apresenta-se como uma mistura de magnetita e maghemita visto que a magnetita é um óxido de cor preta e a maghemita de cor marrom. A Mag1 mostrou-se como um pó de cor preta, indicando um óxido mais puro em magnetita.

Os compósitos de zeólitas magnéticas ZM39 e ZM3D apresentaram-se como pó preto e castanho, respectivamente. A figura 1 mostra as zeólitas magnéticas sendo atraídas por um campo magnético de um ímã. As duas foram intensamente atraídas pelo ímã e na ausência deste não apresentaram magnetização residual, ou seja, desaglomeraram-se completamente. As zeólitas magnéticas exibiram propriedades superparamagnéticas.



Figura 1. Compósitos ZM39 e ZM3D sob a ação de um campo magnético de um ímã.

As fotos de MEV da figura 2, com um aumento de 5000 vezes, mostraram que tanto a zeólita sintética ZM3 quanto as zeólitas magnéticas ZM39 e ZM3D são constituídas de aglomerados de minúsculos particulados de tamanhos variados da ordem de 1 μm .

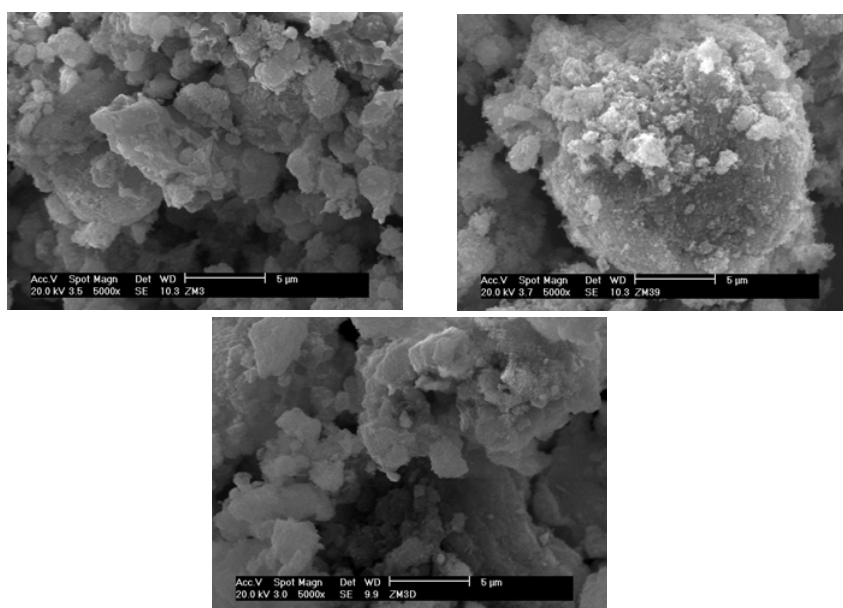


Figura 2. Fotos de MEV de zeólita sintética ZM3 e zeólitas magnéticas ZM39 e ZM3D, respectivamente, com aumento de 5000 vezes.

Pela figura 3, os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras Mag1 e Mag2 comprovam a formação de magnetita por meio da banda forte apresentada na região de 566 cm^{-1} caracterizada pela ligação Fe-O da magnetita ⁽¹⁴⁾. A Mag2 mostra uma banda de absorção em 631 cm^{-1} ao lado da

banda de absorção principal da magnetita. Alguns autores atribuem a presença das duas bandas fortes de absorção na região de 635 a 560 cm^{-1} no espectro de magnetita à nanopartículas ^(9, 15). Entretanto, na análise posterior deste estudo por difração de raios-x verificou-se que tanto a Mag1 como a Mag2 são constituídas de nanopartículas de magnetita. Pela coloração castanho escuro da Mag2 pode-se afirmar a presença de maghemita (coloração marrom) na magnetita. A partir dessa observação supõe-se que as bandas de absorção em 892 cm^{-1} e 631 cm^{-1} observadas na Mag2 sejam atribuídas às ligações Fe-O da maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. As bandas observadas em 3427 cm^{-1} e 1627 cm^{-1} na Mag1 foram atribuídas às vibrações de moléculas de água livre ou adsorvida.

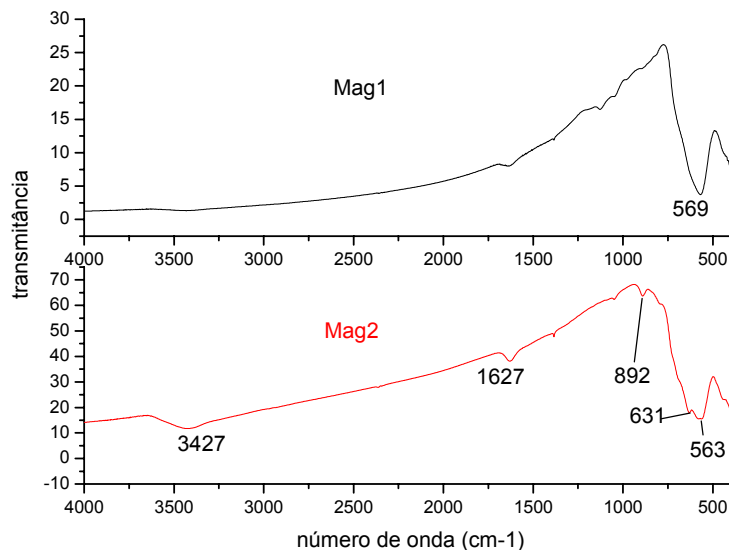


Figura 3. Espectros de absorção na região do infravermelho das partículas de magnetita Mag1 e Mag2.

A figura 4 compara os espectros de absorção das zeólita sintética ZM3 e as zeólitas magnéticas ZM39 e ZM3D. Nos espectros de ZM39 e ZM3D observam-se as bandas fortes da ligação Fe-O em 568 cm^{-1} e 561 cm^{-1} , respectivamente, comprovando a presença da magnetita, Fe_3O_4 , na composição. A mesma banda é ausente na ZM3 que não contém a magnetita. Assim como foi observado na Mag2, a ZM3D apresentou a banda em 631 cm^{-1} provavelmente devido à presença de maghemita identificada visualmente na amostra por meio da coloração marrom. Um resumo das atribuições das principais bandas está apresentado na tabela 1.

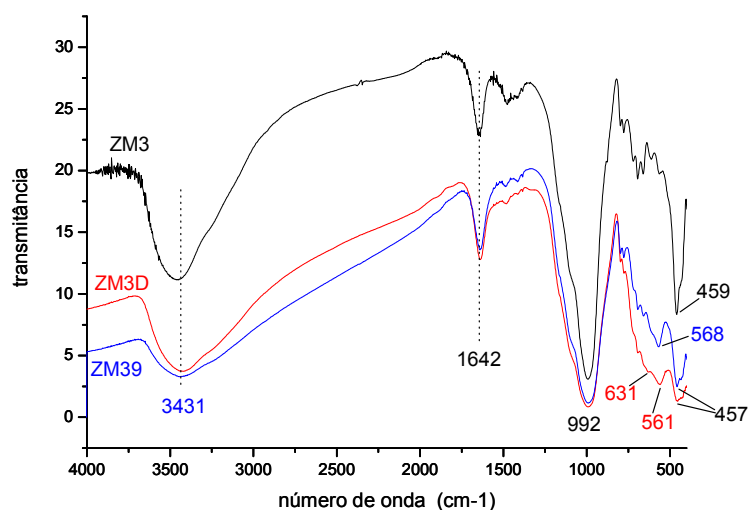


Figura 4. Espectros na região de infravermelho da zeólita sintética ZM3 e zeólitas magnéticas ZM39 e ZM3D.

Tabela 1. Atribuições das bandas de absorção na região de infravermelho para ZM3, ZM39 e ZM3D.

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições	Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições
3431	HOH	568	Fe ₃ O ₄
1642	HOH	561	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃
992	Al ₂ O	459	SiO ₂
631	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃	457	SiO ₂ , ZnO

Nos difratogramas da figura 5, os principais picos característicos do padrão de referência de magnetita (JCPDS-ICDD 19-629) foram ilustrados pelo círculo vermelho e relacionados com os picos encontrados para todas as amostras. Somente a ZM3, constituída de zeólita sintética obtida das cinzas de carvão mineral, não apresentou os picos correspondentes da magnetita indicando a ausência da mesma em concordância com a composição do material.

Para uma melhor comparação, os valores de 2θ dos picos apresentados para Mag2 foram indicados no difratograma e a tabela 2 mostra os respectivos valores de

ângulo 2θ relacionados com a intensidade relativa e o plano de difração (hkl) do padrão de referência de magnetita.

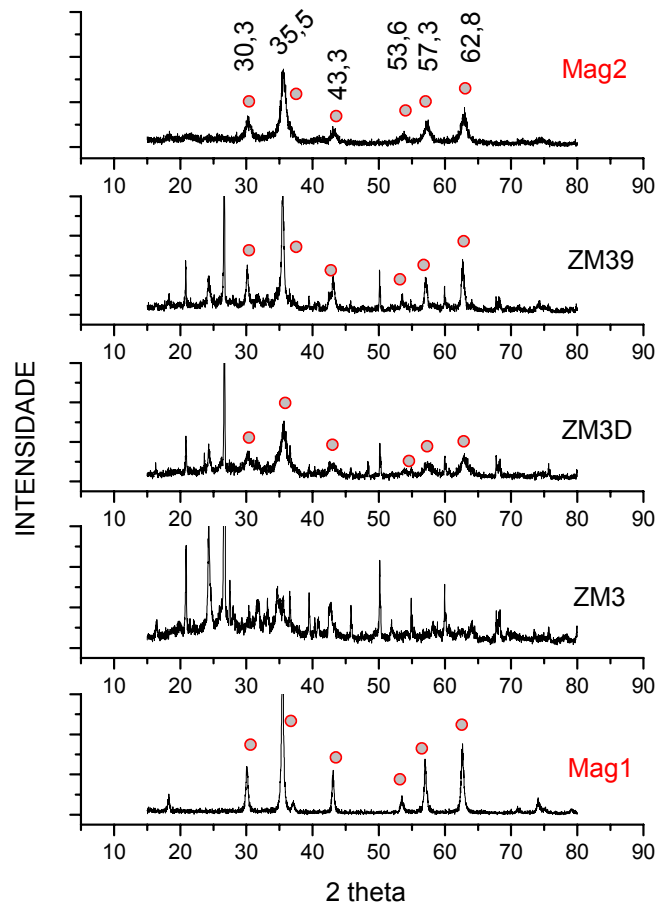


Figura 5. Difratomogramas das amostras de magnetitas Mag1 e Mag2, de zeólita sintética ZM3 e zeólitas magnéticas ZM39 e ZM3D. Picos característicos da magnetita (o) para radiação incidente de $\text{CuK}\alpha$.

Tabela 2 - Picos de difração de raios-x característicos do padrão de referência de magnetita (JCPDS-ICDD 19-629). Radiação incidente $\text{CuK}\alpha$.

2 θ (graus)	35,42°	62,51°	56,94°	30,10°	43,05°	53,39°
Intensidade relativa do pico	100	40	30	30	20	10
plano	311	440	511	220	400	422

(hkl)						
-------	--	--	--	--	--	--

Por meio da equação de Scherrer, estimou-se o tamanho dos cristalitos das partículas de magnetita nas amostras utilizando o pico do plano (311) e foram citados na tabela 3. São todas nanopartículas, porém a magnetita obtida a partir de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} apresentou-se de tamanho menor que a magnetita obtida somente de íons Fe^{2+} , evidenciado pelos picos mais alargados e menos distintos no difratograma. Nessa grandeza de tamanho manifesta-se a propriedade superparamagnética ímpar das nanopartículas de magnetita. O superparamagnetismo é uma propriedade exclusivamente observada em nanopartículas magnéticas.

Tabela 3 – Tamanho dos cristalitos de partículas de magnetita nas amostras Mag1, Mag2, ZM39 e ZM3D. Plano (311).

amostra	Mag1	Mag2	ZM39	ZM3D
cristalito (nm)	17	8	18	8

CONCLUSÕES

A magnetita presente no compósito ZM3D apresentou tamanho de cristalitos menores do que do compósito ZM39 e acusou a presença de maghemita como impureza. Os dois tipos de compósitos de zeólitas magnéticas apresentaram comportamento superparamagnético. Exibiram uma forte atração pelo imã sem se tornarem magnéticos. Este comportamento associado à propriedade adsorptiva das zeólitas sintéticas, obtidas das cinzas do carvão mineral, indica que os compósitos magnéticos ZM39 e ZM3D podem ser aplicados nos processos de tratamento de águas residuárias como uma tecnologia alternativa de baixo custo que combina as técnicas de adsorção e separação magnética.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro e a Carbonífera do Cambuí Ltda pelo fornecimento de amostra de cinzas de carvão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. YAMAURA, M., CAMILO, R. L., FELINTO, M. C. F. C., Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles. *Journal of Alloys and Compound* v. 344, p. 152-156, 2002. Disponível em <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
2. OLIVEIRA, L. C. A., PETKOWICZ, D. I., SMANIOTTO, A., PERGHER, S. B. C., Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research* v. 38, p. 3699-3704, 2004. Disponível em <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
3. LI ZHANG, Q., LIN, Y. C., CHENC, X., GAOA, YUN, N., A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *Journal of Hazardous Materials* v. 148, p. 671-678, 2007. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
4. CONCEIÇÃO, L., PERGHER, S. B. C., Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova* v. 30, p. 1077-1081, 2007. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
5. OLIVEIRA, L. C. A., RIOS, R. V. R. A., FABRIS, J. D., SAPAG, K., GARG, V. K., LAGO, R. M., Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science* v. 22, p. 169-177, 2003. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
6. B.D. CULLITY, *Introduction to Magnetic Materials*, MA: Addison-Wesley, Reading, 1972.
7. NA YANG, SHENMIN ZHU, DI ZHANG, SHI XU, Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Materials Letters* v. 62, p. 645-647, 2008. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.

8. YAMAMURA, A.P.G., YAMAURA, M. Preparation and evaluation of adsorption properties of the magnetic bagasse. In: *2007 International Nuclear Atlantic Conference–INAC2007*, Santos. **Proceedings ...** São Paulo: ABEN, 2007, CDROM.
9. YAMAURA, M., CAMILO, R.L., SAMPAIO, L.C., MACEDO, M.A., NAKAMURA, M., TOMA, H.E., Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 279, p. 210-217, 2004. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
10. FUNGARO, D. A., SILVA, M. G., Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova** v. 25, p. 1081-1085, 2002. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
11. FUNGARO, D. A., IZIDORO, J.C., ALMEIDA, R. S., Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química** v. 30, p. 31-35, 2005. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
12. HENMI, T., Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment. **Clay Science** v. 6, p. 277- 282, 1987.
13. B.D. CULLITY, **Elements of X-ray Diffraction**, MA: Addison-Wesley, Reading, 1967, p. 99.
14. BUENO, W.A., **Manual de Espectroscopia Vibracional**, São Paulo: McGraw-Hill, 1989.
15. MING MA, YU ZHANG, WEI YU, HAO-YING SHEN, HAI-QIAN ZHANG, NING GU, Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v. 212, p. 219-226, 2003. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.

CARACTERIZATION OF MAGNETIC COMPOSITES FROM SYNTHETIC ZEOLITE

ABSTRACT

Two magnetic composites containing synthetic zeolite and magnetite nanoparticles were investigated. The synthetic zeolite was obtained from mineral coal fly ash. The magnetite nanoparticles were prepared from precipitation of ions Fe^{2+} and ions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ with a basic solution. The magnetic composites were characterized by scanning electron microscopy, Fourier Transform Infrared spectroscopy and X-ray diffractometry. For comparing, the synthetic zeolite and magnetite nanoparticles were also characterized. Crystallite-size was estimated being lower than 20 nm using the Scherrer equation. The composites revealed nanoparticle agglomerates forming microparticles, and exhibited superparamagnetic behavior.

Key-words: magnetic zeolite, coal fly ash, magnetite nanoparticles, superparamagnetic, magnetic carrier.