

## DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS POROSOS VISANDO APLICAÇÕES EM ADSORÇÃO

Lilian C. Santos<sup>1,2</sup>, Henrique C. Musetti<sup>1,2</sup>, Oneide C. Quispe<sup>1,2</sup>, Camila R. Sciena<sup>1,2</sup>, João O. Malafatti<sup>1,2</sup>, Elaine C. Paris<sup>2\*</sup>

*1 Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP;*

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

*\*elaine.paris@embrapa.br*

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

### Resumo

O desenvolvimento de sistemas de adsorção vem sendo alvo de grande interesse para aplicação em diferentes processos com alto grau de especialização. Estes materiais podem ser aplicados em processos como de purificação, fixação de ativos, remoção de poluentes, beneficiamento industrial e interação biológica, como em enzimas. A característica de alta área superficial e reatividade perante a modificações de superfície permite a estes materiais uma maior efetividade de ação e uma melhor afinidade de interação no adsorbato desejado. Atualmente, o grande desafio no uso de materiais na forma de pós é a imobilização adequada, que proporcione a remoção e a reutilização destes compostos. Assim, o presente trabalho teve como interesse a obtenção de compósitos zeólita faujasita (FAU) e ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), FAU:ferrita, assim como a produção de compósito hidroxiapatita (HAP):magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para possível utilização para adsorção de ativos, tais como, catalisadores e enzimas em sistemas biológicos, seguido de separação magnética do meio. Os compósitos foram obtidos por coprecipitação. Tanto a magnetita quanto a ferrita proporcionaram ao suporte a atividade magnética necessária para a remoção do material do meio aquoso.

**Palavras-chave:** Compósito; Zeólita; Hidroxiapatita; Magnetita; Ferrita de cobalto.

### DEVELOPMENT OF POROUS MAGNETIC COMPOSITES FOR ADSORPTION APPLICATIONS

#### Abstract

The development of adsorption systems has become of great interest in different process applications with a high degree of specialization. These materials can be applied in processes such as purification, assets immobilization, removal of pollutants, industrial processing and biological interaction, as in enzymes. The high surface area and reactivity allows the surface modifications in order to increase the action effectiveness and a better affinity of interaction in the desired target. Currently, the major challenge in the use of powdered materials is the adequate immobilization, which provides the removal and reuse of these compounds. Thus, the present work aim the obtaining of faujasitezeolite (FAU) and cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) composite, FAU:ferrite, as well as the production of hydroxyapatite (HAP): magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) composite for possible use in adsorption of active substances, pollutants, catalysts and enzymes in biological systems, followed by magnetic separation. The composites were obtained by coprecipitation method. Both, magnetite and cobalt ferrite provide the magnetic activity to composite to remove the material from the aqueous medium.

**Keywords:** Composite; Zeolite; Hydroxyapatite; Magnetite; Cobalt ferrite.

**Publicações relacionadas:** Dissertações de mestrado: Santos, L.C. Avaliação da atividade fotocatalítica do óxido de cobre imobilizado em suporte magnético nanoestruturado. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2015. MUSETTI, H. C. Síntese de zeólita FAU e obtenção de compósito magnético: funcionalização de superfície e adsorção de poluentes em meio aquoso. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2016.

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais porosos vêm apresentando destaque no desenvolvimento de sistemas de adsorção. Estes materiais possuem como características a elevada área de superfície, decorrente da porosidade e da alta reatividade superficial, possibilitando a realização de modificações, tornando-os mais específicos a determinado grupo de interesse. Dentre estas modificações, pode ser realizada a hidrofobização com o uso de silanos e até mesmo a ancoragem de enzimas. Desta forma, estes materiais podem atuar na remoção de poluentes como corantes, pesticidas, inseticidas, metais, fármacos, hormônios, fenóis e compostos orgânicos (ROUQUEROL, 2013).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados que apresentam estrutura em “gaiola” e altos valores de áreas superficiais. Além disso, possuem elevada capacidade de regeneração e são facilmente modificáveis, podendo ter seu caráter hidrofílico, tamanho de poros, acidez, etc. alterados com relativa facilidade (CHAOUATI, 2013). Já a hidroxiapatita, HAP, de fórmula química,  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ , é o maior constituinte dos ossos e dos tecidos pesados de mamíferos. Este material apresenta diversas aplicações ortopédicas, dentárias e maxilofaciais. Como um nanomaterial é potencialmente útil, devido à sua estabilidade estrutural, habilidade de substituição iônica e capacidade de adsorção (KHALID, 2013).

A grande dificuldade de remoção dos adsorventes do sistema é o principal problema encontrado para aplicação em futura escala industrial destes materiais porosos. Sendo assim, há necessidade de utilização de técnicas para facilitar a utilização dos mesmos em suspensões aquosas, como a incorporação de nanopartículas magnéticas, por exemplo.

Ferritas são óxidos duplos de ferro e outro metal de fórmula geral  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , onde M é um elemento metálico bivalente. A estrutura cristalina mais comum é a do tipo espinélio ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ). Entretanto, podem se apresentar com estrutura do tipo granadas, hexagonal e perovskita. A ferrita de cobalto é uma das ferritas de maior relevância, possuindo notável estabilidade química e dureza mecânica. Apresenta estrutura cristalina espinélio, com comportamento ferrimagnético característico (OMER, 2013). A magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , é um tipo de ferrita de estrutura cristalina espinélio inversa. Tal estrutura é formada por sítios octaédricos e tetraédricos (ARANTES, 2010). Dentre as diversas propriedades da magnetita, deve-se ressaltar a sua não toxicidade, a qual justifica a sua vasta aplicação em biomedicina (CAI, 2007).

Deste modo, este trabalho visa a obtenção dos compósitos FAU:ferrita de cobalto e HAP:magnetita, possibilitando a aplicação destes na área de adsorção de ativos e descontaminação em ambientes aquáticos.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Compósito Hidroxiapatita:Magnetita

A obtenção do compósito hidroxiapatita:magnetita foi realizada via síntese de coprecipitação química. Para isso, a magnetita foi dispersada em 50 mL água em um balão sob fluxo de nitrogênio constante. Neste meio reacional foram adicionados os precursores da hidroxiapatita (nitrato de cálcio e fosfato de amônio) na razão molar de 1:5 em relação à magnetita, obtendo uma solução com coloração turva marrom. Em seguida, o sistema foi aquecido a 90°C por 2 h e, após resfriado, foi submetido ao envelhecimento por 12 h à temperatura ambiente. O precipitado obtido passou por etapas de lavagem com água até pH 7 e seco à temperatura 60°C, sob vácuo.

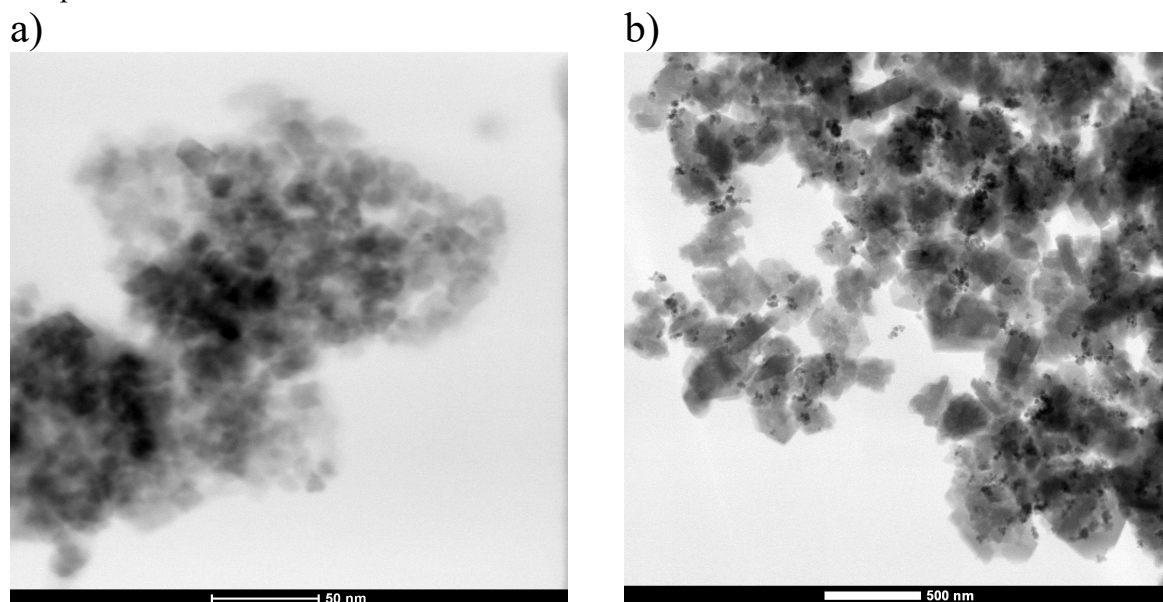
### 2.2 Compósito Zeólita:Ferrita

Inicialmente, 0,5 g de ferrita foi suspenso em 40 mL de água destilada sob agitação manual com auxílio de sonicação. 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. Este processo foi executado durante aproximadamente 30 minutos e durante a realização, o sistema foi submetido à sonicação e agitação manual. Após completa dispersão dos materiais, o sistema foi submetido à sonicação por mais 1 hora e, posteriormente, submetido a ciclos de centrifugação (10.000 rpm por 5 min) para a separação do sólido. Após isso, este foi seco em estufa a 60°C por 12 horas, desagregado e caracterizado.

Para caracterização dos materiais obtidos foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> pelo método de BET.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir pode-se observar as imagens de microscopia de transmissão obtidas para os compósitos sintetizados:



**Figura 1:** Imagens de microscopia de transmissão dos compósitos: a) HAP:magnetita e b) FAU:ferrita de cobalto.

As nanopartículas utilizadas de magnetita utilizadas para obtenção do compósito HAP:magnetita (Figura 1a) apresentaram diâmetros inferiores à 20 nm. Essas partículas não apresentaram forma definida e estão aglomeradas. A morfologia semelhante foi verificada por IWASAKI et al. (2013) obtido pelo processo de coprecipitação.

Já na Figura 1b encontra-se apresentada uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão do compósito FAU:ferrita de cobalto. É possível verificar que as partículas de ferrita foram incorporadas à estrutura da zeólita, mantendo uma interface entre ambos os materiais. Esses resultados, permitem evidenciar que a obtenção de material compósito foi bem-sucedida por meio da metodologia utilizada.

Pela análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> no BET foi calculado a área superficial específica, apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Valores de Área Superficial específicos para os compósitos sintetizados.

	HAP:Magnetita	FAU:Ferrita de Cobalto
Área Superficial / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	119,6	434,4

Os valores obtidos para área superficial, apresentam-se elevados indicando uma porosidade eficiente para ambos os materiais. Como esperado, devido à maior porosidade da zeólita, o compósito FAU:Ferrita apresenta área de superfície mais elevada em relação à HAP:Magnetita.

### 4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados observados, pode-se concluir que os compósitos obtidos apresentam elevadas áreas superficiais específicas, possibilitando o uso para possível aplicação como adsorventes de ativos e de poluentes aquáticos.

## 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

ROUQUEROL, J. et al. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press, 2<sup>o</sup> th ed. Amsterdam. Elsevier. 2013. 626 p.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Química Nova, v.23, p.13, 2000.

CHAOUATI, N.; SOUALAH, A. & CHATER, M. Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation. Comptes Rendus Chimiev. 16, p. 222, 2013.

KHALID, M. et al. Effect of surfactant and heat treatment on morphology, surface area and crystallinity in hydroxyapatite nanocrystals. Ceramics International, v. 39, p. 39, 2013.

OMER, M. I.; ELBADAWI, A. & YASSIN, O. Synthesis and Structural Properties of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrite Nano-particles. JAIS, v.1, p. 20, 2013.

ARANTES, F. R. Estudo do Comportamento Magnético de Nanopartículas de Magnetita e Nanofios de Níquel Diluídos em Cristais Líquidos Liotrópicos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2010.

CAI, W.; WAN, J. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. Journal of Colloid and Interface Science, v. 305, p. 366, 2007.

IWASAKI, T. et al. Simple and Rapid Synthesis of Magnetite/Hydroxyapatite Composites for Hyperthermia Treatments via a Mechanochemical Route. Trends in International Journal of Molecular Sciences, v. 14, p. 9365, 2013.