



Síntese de zeólita Fe-LTA obtida a partir de rejeitos industriais: ativação de H_2O_2 para Processo Tipo-Fenton

Victor A.R. Leite^{1*} (G), Victor A.A. de Freitas¹ (PQ)

¹ Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João Del-Rei, 74 Praça Dom Helvécio, São João Del-Rei, 36301-160, MG, Brasil. Victor.Leitesjc@aluno.ufsj.edu.br

RESUMO

RESUMO - O processo Fenton clássico, apesar de eficiente na degradação de compostos orgânicos persistentes, possui desvantagens significativas, como a formação de lodo de ferro e a dificuldade de separação do catalisador homogêneo, resultando em perda e possível contaminação da água. Para superar esses desafios, a catálise heterogênea é uma alternativa promissora, permitindo a recuperação e reutilização do catalisador sólido, minimizando a formação de lodo e a contaminação. As zeólitas, aluminossilicatos cristalinos porosos, destacam-se como suportes para catalisadores heterogêneos devido à sua versatilidade e à possibilidade de síntese a partir de resíduos industriais. Neste projeto, a modificação de zeólitas LTA por troca catiônica com íons férricos mostrou-se eficiente e após a eletrorredução, a zeólita apresentou uma melhora de $1,78 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ na constante K, demonstrando que as zeólitas modificadas são candidatas promissoras para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos tipo-Fenton.

Palavras-chave: Zeólitas Sintéticas, Resíduos Industriais, Catálise Heterogênea, Processo Tipo-Fenton.

Introdução

A crescente necessidade de remover contaminantes persistentes de águas residuais impulsiona constantemente o desenvolvimento e otimização de processos de oxidação avançados (POAs) para o tratamento de águas. Dentre os POAs, o processo tipo-Fenton se destaca pela geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente reativos capazes de reagir rapidamente com compostos orgânicos, mineralizando-os ou decompondo-os (1). Apesar da alta eficiência e simplicidade operacional, o Fenton clássico apresenta limitações como a necessidade de operar em meio ácido e a formação de grandes quantidades de lodo ferroso. Este lodo gera poluição secundária e seu tratamento pode representar de 35% a 50% do custo operacional total de uma estação de tratamento de efluentes (1).

Diante desses desafios, a utilização de catalisadores heterogêneos tem sido amplamente estudada como alternativa ao sistema Fenton clássico (1,2). Entre eles, zeólitas contendo ferro são catalisadores promissores devido ao baixo custo e alta estabilidade química. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos porosos, compostos por tetraedros de (SiO_4) e $(\text{AlO}_4)^-$ e cátions de compensação de carga. Esses materiais podem ser sintetizados a partir de rejeitos industriais, diminuindo o custo do processo. (como H^+ ou metais). (2). Neste contexto, as zeólitas do tipo LTA trocadas com metais ativos são excelentes candidatas a catalisadores em processos tipo-Fenton heterogêneo

Experimental

Síntese da zeólita LTA.

As zeólitas foram sintetizadas pela combinação de fusão alcalina e o método hidrotermal. Primeiramente, pó de vidro (1,06 g), pó de anodização de alumínio (1 g) e NaOH (1,46 g) foram pulverizados. Essa mistura foi submetida à fusão alcalina em forno mufla a 500 °C

por 3 horas e após a fusão, a mistura foi hidratada com água (14,85 g) por 1 h. Em seguida, transferiu-se o conteúdo do líquido para uma autoclave por 8 h a 100 °C. O produto sólido foi então lavado com água destilada (até pH 7), seco em estufa a 100 °C por 24 horas e armazenado. A amostra foi caracterizada por difratometria de raios-X (DRX).

Troca catiônica.

Adicionou-se a zeólita (10% da massa da solução) à solução de ferro (III) a 500 ppm. A suspensão foi mantida sob agitação constante a 25 °C por 24 horas. Após esse período, a suspensão foi centrifugada a 3200 rpm por 10 minutos para a remoção do sobrenadante. Por fim, a parte sólida (FeIII-LTA) foi disposta em uma placa de Petri, seca em estufa a 100 °C por 24 horas e em seguida, armazenada.

Eletrorredução do FeIII-LTA.

Cerca de 400 mg de material obtido na etapa anterior foi disperso em 45 mL de água e submetidas a uma corrente de 41 mA por 20 minutos para a eletrorredução. Após o processo, a zeólita reduzida Fe-LTA foi seca em estufa a 100 °C por 12 horas.

Ensaio de ativação do peróxido de hidrogênio.

A ativação do peróxido de hidrogênio foi conduzida utilizando 50 mg das zeólitas para cada 10 mL de peróxido de hidrogênio 35%, a uma temperatura controlada de 35 °C, em um sistema para evolução de gás. O mecanismo de ativação de H_2O_2 foi realizado utilizando a adição de 10 ppm da molécula sonda azul de metileno (AM). A concentração de AM foi estimada por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)



Resultados e Discussão

O difratograma do material obtido após a síntese mostrou reflexões características da zeólita LTA nos ângulos 7,15°, 10,15°, 12,44°, 16,09°, 21,64° e 23,96° (Figura 1) (3). A zeólita LTA pode ser descrita pela fórmula $M_x^n Al_{12} Si_{12} O_{48}$ em que M é o cátion de compensação e n e x são carga e a quantidade de cátions de compensação, respectivamente.

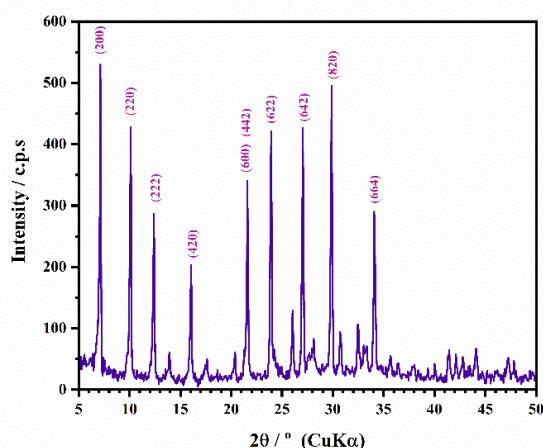


Figura 1. Difração de raios X (DRX) da zeólita sintetizada com reflexões características da zeólita LTA.

A zeólita LTA é composta pelas unidades de construção de caixas tipo sodalita interligadas por unidades D4R (Figura 2). Em função da razão Si/Al da zeólita LTA ser 1:1, existem 12 tetraedros de SiO_4 e 12 de AlO_4 em cada célula unitária. Assim, existem 12 cátions de compensação (Na^+) em sua estrutura. 8 cátions ocupam sítios tipo I localizados nos anéis de 8 membros (interação mais termodinamicamente favorável) e 3 cátions ocupando sítios tipo II dentro da caixa sodalita e 1 cátion nas proximidades da unidade D4R. (interação menos termodinamicamente favorável) (Figura 2). Assim, especula-se que durante o processo de troca catiônica, os cátions sejam trocados na ordem III-II-I (4).

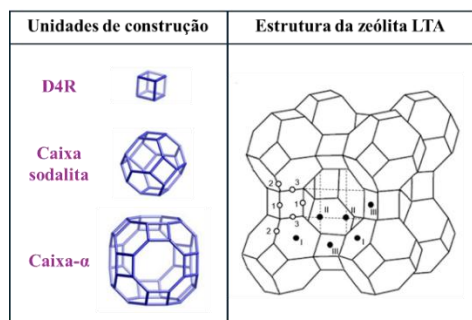


Figura 2. Estrutura simplificada da zeólita LTA e das posições dos cátions de compensação nos sítios I, II e III (adaptado de ref. 4)

As zeólitas sintéticas *in natura* não demonstraram atividade catalítica de decomposição de H_2O_2 de quantidades apreciáveis ao passo que a zeólita submetida ao processo de troca catiônica exibiu

atividade catalítica na ativação do H_2O_2 (Figura 3) resultando em uma constante cinética de degradação de $k' = 6,67 \times 10^{-3} (\pm 2,47 \times 10^{-4} s^{-1})$. Ao adicionar a molécula sonda AM a constante de degradação diminuiu para k'' de $4,75 \times 10^{-3} (\pm 1,34 \times 10^{-3} s^{-1})$ (Figura 3).

A zeólita eletrorreduzida (FeLTA) mostrou uma melhora significativa na ativação de H_2O_2 . A constante cinética estimada foi $k' = 2,45 \times 10^{-2} (\pm 3,03 \times 10^{-3} s^{-1})$, um aumento de 267,31% em relação à zeólita FeIII-LTA. A presença de AM resultou em um valor de $k'' = 6,04 \times 10^{-3} (\pm 4,95 \times 10^{-4} s^{-1})$ (Figura 3). A diminuição da constante cinética na presença de AM demonstra que o mecanismo de ativação de H_2O_2 ocorre pela via radicalar e não pela formação direta de oxigênio molecular. Esses resultados apontam que as zeólitas com ferro, em especial as que passaram pelo processo de eletrorredução, podem ser utilizadas como catalisadores em processos tipo-Fenton heterogêneo.

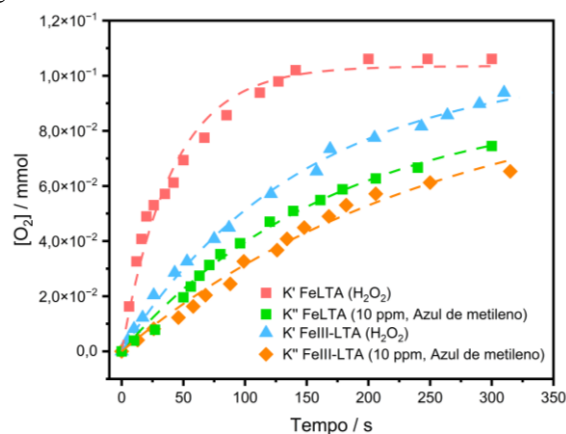


Figura 3. Evolução de O_2 pela ativação de H_2O_2 pela zeólita FeIII-LTA e FeLTA.

Conclusões

Os resíduos da indústria de vidro e da anodização de alumínio podem ser matéria-prima de baixo custo para obtenção de zeólitas. As zeólitas modificadas com ferro mostraram atividade catalítica promissora na ativação de H_2O_2 para processos tipo-Fenton heterogêneo. Observou-se um aumento da constante de velocidade de 267,31% após a eletrorredução sendo a zeólita FeLTA a mais eficiente para o processo. A avaliação da evolução de O_2 com a molécula sonda AM indica que a rota de ativação ocorre via radical hidroxila. Esses resultados destacam o potencial catalítico das zeólitas modificadas para superar as limitações do Fenton clássico.

Agradecimentos

À UFSJ, aos órgãos de fomento FAPEMIG (APQ-01336-22 e RED-00161-23) e ao Grupo de Pesquisa em Adsorção e Catálise (GPAC) pelo essencial apoio financeiro e institucional.

Referências

1. Lee, D.-H.; Kim, J.-H.; Lee, S. et al, *Chemosphere* **2022**, 307, 136014.
2. Shangguan, Z.; Jiang, M.; Zhang, T. et al, *Chin. Chem. Lett.* **2022**, 33, 4719–4731.
3. International Zeolite Association. IZA Structure Database, **2025**.
4. Mauer, V.; Petersen, H.; Bläker, C. et al, *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, 337, 111940.