



## **Recobrimento das esferas de poliestireno com Óxido de ferro para serem utilizadas como elemento adsorvente.**

**Juliana M. Schöntag<sup>1,2</sup>, Luís G. R. Esquivel<sup>3</sup> Maurício L. Sens<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina

<sup>2</sup> Universidade Federal da Fronteira Sul

<sup>3</sup> Universidad Tecnológica de Costa Rica

### **Resumo**

A presença de microcontaminantes em água superficial vêm se tornando algo cada vez mais frequente. O objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de um elemento através do recobrimento de microesferas de poliestirenos para que possa ser utilizado como elemento adsorvente na remoção desses elementos da água. Para isso foram utilizadas duas metodologias de recobrimento das esferas de poliestireno por óxido de ferro, visando adsorver esses micros contaminantes da água. O recobrimento foi avaliado através do processo de extração química do ferro, análises por microscopia eletrônica por varredura e análises BET. A metodologia que apresentou melhor recobrimento foi a que utilizou o cloreto férrico. As esferas recobertas por essa metodologia deverão ser utilizadas para ensaios de adsorção de diferentes contaminantes e sua possível remoção.

Palavras-chave: Recobrimento. Óxido de Ferro. Esferas de poliestireno. Adsorção.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

## **Coating polystyrene beads with iron oxide to be used as adsorbent.**

### ***Abstract***

*Microcontaminants presence in surface water has become increasingly frequent. The work objective was development of element through the coating of polystyrenes beads so that it can be used as adsorbent element in the removal of these elements from the water. Two methods of coating the polystyrene beads with iron oxide were used to adsorb these micro contaminants from the water. The coating was evaluated through the chemical iron extraction, analysis by scanning electron microscopy and BET analysis. The methodology that presented the best coating was the one that used the ferric chloride. The spheres covered by this methodology should be used for adsorption tests contaminants and their possible removal.*

*Key words: Coating. Iron oxide. Polystyrene Beads. Adsorption*

*Theme Area: Environmental Technologies*



## 1 Introdução

De acordo com muitos autores, os processos de adsorção são freqüentemente usados no tratamento de água potável para remover o sabor e o odor causados por produtos químicos orgânicos sintéticos e subprodutos de desinfecção. Alguns compostos que são perigosos para a saúde, como arsênico e alguns metais pesados, também são removidos por adsorção (Crittenden et al., 2011). Os materiais normalmente utilizados nas técnicas de adsorção para tratamento de água são alumina ( $Al_2O_3$ ), gel de sílica, resinas macroporosas, entre outros. Mas, de longe, o material mais utilizado é o carvão ativado. Materiais revestido por óxido de ferro podem ser usados como adsorventes em filtros de leito fixo ou reatores para remover várias espécies de metais dissolvidos e tende a remover arsênico ((Martin Aurus Ndelwa, 2010; Rajit Ojha, 2012; Yetunde Olayemi Olaniyan, 2011). Normalmente o material utilizado para o revestimento com óxido de ferro é a pedra-pomes, mas a areia também pode ser usada, além de materiais cerâmicos e fibras naturais (Dong, Zinin, et al., 2009) (Arun Kumar, Patrick L. Gurian, 2008). No entanto, as microesferas de poliestireno revestidas podem ser como um elemento filtrante e podem ser utilizadas para o recobrimento com óxido de ferro, para possível adsorção (Schöntag e Sens, 2014) (Schöntag et al., 2015) (Madhukar et al., 2015). Este estudo teve por objetivo avaliar dois métodos de revestimento das microesferas de poliestireno por ferro óxido e indicar o material recoberto mais adequado para uso em experimentos de adsorção para remoção de micro contaminantes da água.

## 2 Materiais e Métodos

Os experimentos foram realizados no laboratório de Potabilização de Águas (LAPOÁ) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Os trabalhos foram divididos em duas etapas: Recobrimento das esferas de poliestireno por óxido de Ferro através de duas metodologias e avaliação do grau de recobrimento por cada uma das metodologias.

### 3.1 Recobrimento das esferas de poliestireno

Foram utilizadas duas metodologias de recobrimento das esferas de poliestirenos:

- 1) Recobrimento por Sulfato ferroso;
- 2) Recobrimento por Cloreto férrico

Foram montados dois sistemas piloto para recobrimento das esferas de poliestireno por óxido de ferro, conforme esquema da Figura 1 e 2.

#### 1) *Recobrimento por Sulfato ferroso*

Foi construído uma coluna de PVC com 95 cm de comprimento e um diâmetro de 5 cm. Uma camada suporte de seixo rolado de aproximadamente 10 cm foi colocada e uma quantidade de 2 litros de poliestireno foi colocada para receber o recobrimento. O processo de recobrimento foi realizado com 1mg Fe/L em fluxo descendente de 15 minutos, para que houvesse a adsorção de ferro por PS, o processo foi seguido por água com ar, durante 30 minutos completando um ciclo de 45 minutos de revestimento, conforme esquema da Figura 1. Esse método foi adaptado dos trabalhos de Ndelwa, (2010); Ojha, (2012); Olaniyan, (2011).

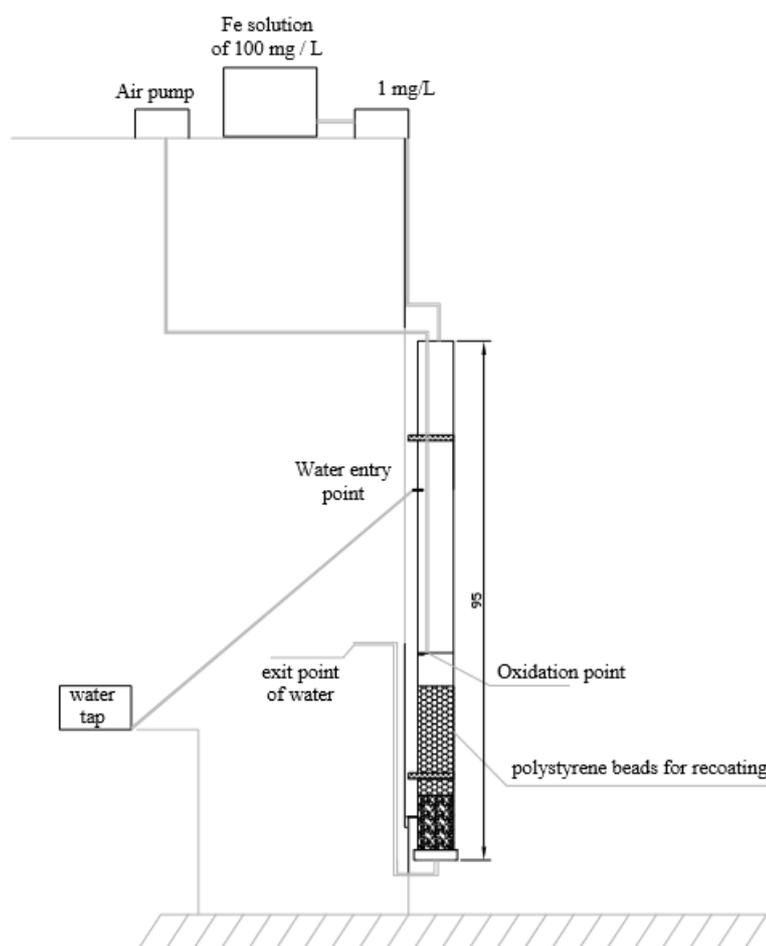


Figura 1 - Esquema do Sistema piloto (cm) para recobrimento das esferas de poliestireno com Sulfato ferroso.

Para o revestimento de ferro (II) foi utilizado ácido nítrico para baixar o pH e prevenir a oxidação prematura do ferro. Após a mistura de ferro (II) com água da torneira com pH 6,6-7,1 no afluente. As esferas de poliestireno foram revestidas por um período de 14 dias. O revestimento foi feito durante 6 horas diárias e interrupções noturnas. A cada 24 horas foi coletada uma amostra do material para avaliação da concentração de ferro adsorvido. Oxigênio, pH foram monitorizados durante os 45 minutos (a cada 5 minutos) do segundo ciclo diário.

## 2) *Recobrimento por Cloreto Férrico*

O sistema montado para o recobrimento das esferas de poliestireno através da solução de cloreto férrico, consistiu basicamente em uma coluna de vidro com 1,5 cm de diâmetro e 30 cm de altura (Figura 2). Onde foi utilizada na base e no topo 2 cm de esferas de vidro com 3 mm de diâmetro. A espessura do leito recoberto foi de 25 cm. Segundo Kumar et. al., (2013), inicialmente foi introduzida uma solução de Cloreto Férrico 1M a uma vazão de 1 mL/min, durante 25 min com a coluna cheia. Seguida por uma solução de NH<sub>4</sub>OH (25%) também por 25 min a essa mesma vazão. E finalmente, passou-se pela coluna a água destilada, onde foi avaliado o pH da água de saída da coluna. Quando o pH atingiu a marca de aproximadamente 7, o ciclo de recobrimento foi encerado. Inicialmente, seguindo



recomendações de Kumar et. al., (2013) pensou-se na realização de 1, 3 e 6 ciclos de recobrimento. Quando se realizou o primeiro ciclo, observou-se que o recobrimento ficou pouco homogêneo. Assim, realizou-se os demais ciclos. Contudo, o pH levou muito tempo para atingir o valor 7, em torno de 4 dias a 1mL/min de água ultra pura.

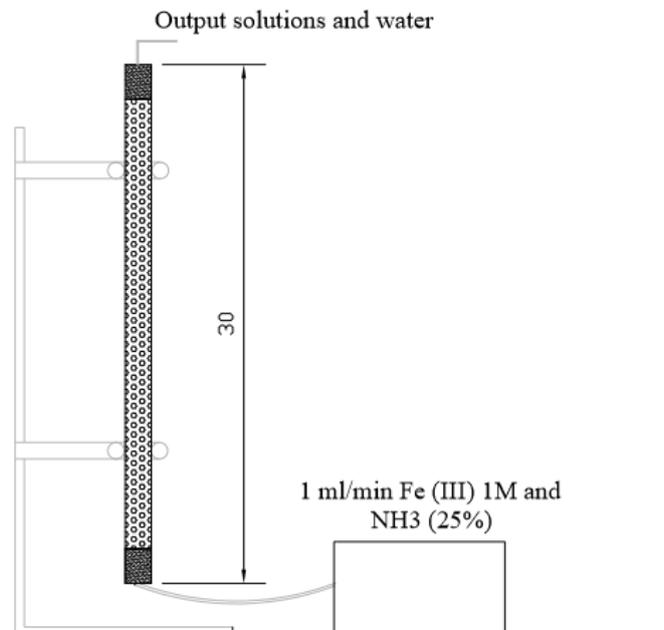


Figura 2 - Esquema do Sistema piloto para recobrimento das esferas de poliestireno com Cloreto Férrico.

### 3.2 Análises dos graus de Recobrimento das esferas de poliestireno

A concentração do ferro adsorvido pelas esferas de poliestireno em ambas metodologias foi determinada por extração química. O material recolhido foi seco em estufa à 65°C por pelo menos 24 horas. Foram pesados 0,5 g desse material seco. Esse material foi colocado em um Erlenmeyer com 10 ml de HNO<sub>3</sub> a 65% e 40 ml de água destilada. Essa solução então foi aquecida até 200°C até atingir 15 ml aproximadamente. Posteriormente essa solução foi transferida para balões volumétricos de 100 ml e diluídas até a marca e deixadas em repouso durante a noite (8 horas ao menos). O sobrenadante foi retirado para a verificação da concentração de ferro por grama de material. Foi analisado o Ferro total baseado nos procedimentos adaptados do Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (APHA, 2005), pela HACH através do Espectrofotômetro de absorção atômica modelo DR 2800 Ferro Total – Method FerroVer (Method 8008, Powder Pillows or AccuVac (0,02 to 3.00 mg/L)

Análises qualitativas foram feitas através de microscopia eletrônica por varredura (MEV) pelo JEOL JSM-6390LV microscope (SEM; JEOL Solutions for Innovation, MA, USA), com assistência da Cental de Análise de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina.

Foram comparadas imagens das esferas limpas (sem recobrimento) e recobertas pela metodologia 1 e 2. Foram extraídas imagens ampliadas 500, 1000, 1500 vezes.



Além disso, foram realizadas análises BET method (Brunauer, Emmett and Teller) Conduzidas pelo departamento de Engenharia de Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), usando um AUTOSORB-1 modelo instrument (Surface area, pore size and chemisorptions; Quantachrome Instruments, FL, USA) para verificação da área superficial e sítios ativos das esferas limpas e recobertas pelas duas metodologias.

### 3 Resultados e discussões

Inicialmente realizou-se a metodologia de revestimento por sulfato ferroso. O resultado após 14 dias de sobreposição pode ser visto na Figura 3b. O processo de extração foi realizado em triplicata e os resultados podem ser verificados na Tabela 1. Subseqüentemente, a segunda metodologia de revestimento foi realizada utilizando cloreto férrico. O processo de revestimento durou aproximadamente 12 dias, devido ao tempo de estabilização do pH pela água destilada. As esferas de poliestireno recobertas por esta metodologia podem ser vistas na Figura 3c. O processo de extração foi também realizado em triplicata e os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Como podem ser vistos nas Figuras 3a e 3b e os resultados obtidos pelo processo de extração química de ferro, constata-se que o método mais efetivo foi a metodologia usando cloreto férrico. Embora aparentemente, o material pareça pouco homogêneo, esta segunda metodologia apresentou maior recobrimento.

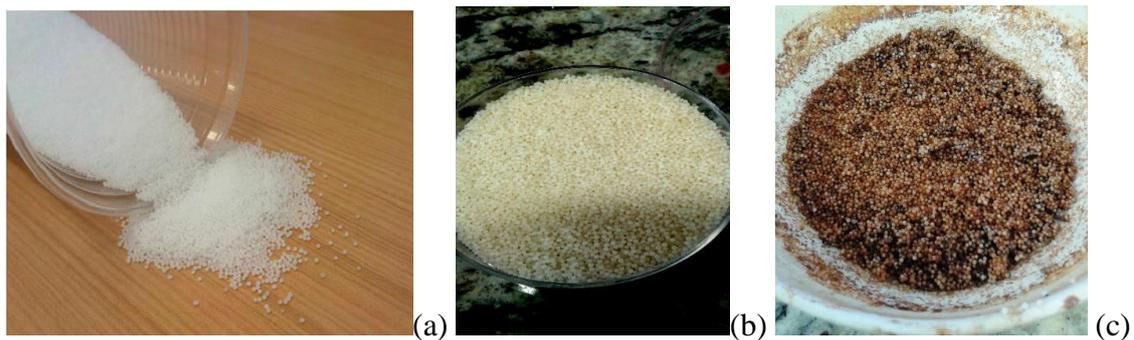
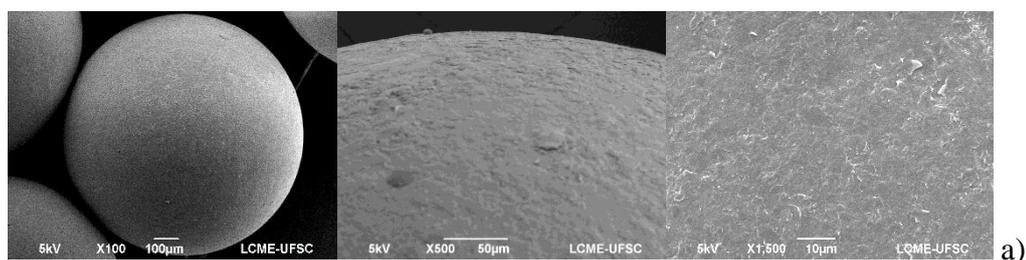


Figura 3. Microesferas de poliestireno (PS) não revestidas (a), PS revestidas pela metodologia 1 – Sulfato Ferroso (b) e PS revestida pela metodologia 2 – Cloreto Férrico (c).

Tabela 1. Avaliação do revestimento das esferas de poliestireno pela quantidade de ferro retido pelo material (Avaliação da quantidade de ferro por extração química - triplicata).

	1° metodologia – sulfato ferroso	2° metodologia – cloreto férrico
<b>Media (mg/g Fe)</b>	<b>0,80 ± 0,2</b>	<b>18,50 ± 2,88</b>

Posteriormente, as esferas de poliestireno recobertas através das duas metodologias foram analisadas através da MEV. As imagens podem ser vistas na Figura 4.



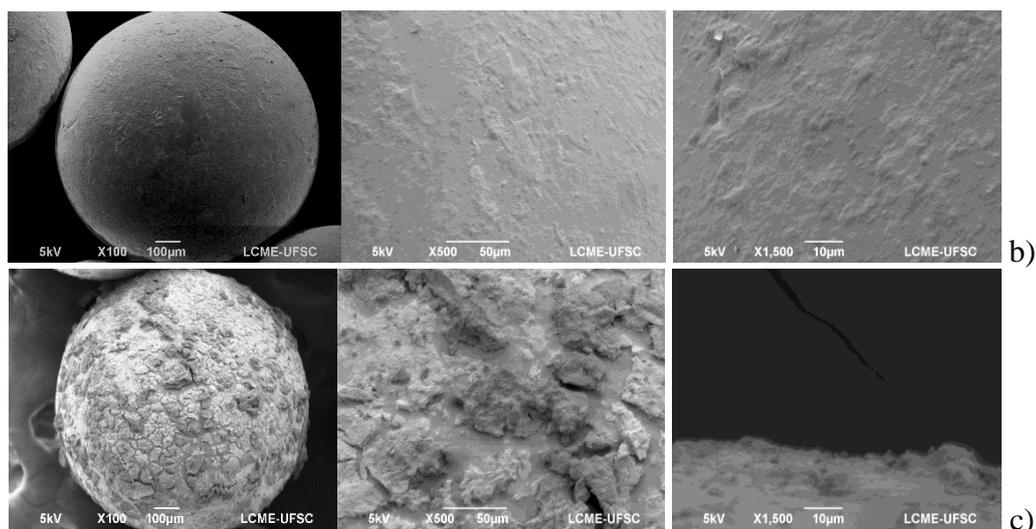


Figura 4. (a) microsferas de poliestireno sem revestimento; (b) recobertas pela metodologia 1 – sulfato ferroso, e (c) recobertas pela metodologia 2 – Cloreto férrico, vistas através de ampliações 100, 500, 1500 vezes.

Foi possível verificar através das imagens obtidas através do MEV que o recobrimento através da 1ª metodologia que utiliza sulfato ferroso, foi pouco efetiva, com pouca ou nenhuma rugosidade e incrustações, muito próximo as imagens obtidas das esferas limpas (Schöntag et al., 2016). Contudo, o recobrimento que utilizou como metodologia o cloreto férrico, apresentou maior recobrimento e maior rugosidade visível. Mostrando novamente que a 2ª metodologia obteve maior efetividade.

Através das análises BET foi possível observar, segundo a tabela 2, como os diferentes tipos de recobrimento se estabeleceram sobre as esferas de poliestireno. O recobrimento da primeira metodologia, nos leva a crer que o Sulfato ferroso foi adsorvido pelas esferas PS, recobrando grande parte da área disponível, restando um número de poros muito pequenos, onde não foi possível detectar o diâmetro médio (abaixo dos limites de detecção). Essa metodologia não adicionou nenhuma área ou rugosidade, sendo dispensável das análises de adsorção.

Tabela 2. Tabela com os resultados obtidos através da análise BET para a 1ª e 2ª metodologias de recobrimento.

Parâmetros	PS limpo	1ª metodologia Sulfato Ferroso	2ª metodologia Cloreto Férrico
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	1.27	0.00	3.44
Volume total de poros menores que 31917 Å (cm <sup>3</sup> /g)	2.24 x 10 <sup>-3</sup>	1.977 x 10 <sup>-3*</sup>	5.73 x 10 <sup>-3</sup>
Diâmetro médio dos poros	70.34 Å	n.a**	66.59 Å

Note: Å (angstrom) 1Å = 10<sup>-10</sup> m

\*volume total de poros menores que 9702,9Å

\*\*n.a – Não obteve resultado

Já o recobrimento pela segunda metodologia mostrou-se mais eficaz, pois o ferro além de ser adsorvido pelas esferas PS agregou área a sua superfície, ampliou o volume dos poros maiores que 31917 Å, e apresentou diâmetro médio de poros menores que a sua versão limpa. Essa característica pode ser vantajosa, dependendo do tipo de contaminante que se queira



remover, posteriormente através de adsorção. As esferas recobertas através da segunda metodologia então foram indicadas para os ensaios de adsorção.

#### 4 Conclusões

A metodologia mais eficiente para recobrimento das esferas de poliestireno foi a que utiliza o cloreto férrico e a amônia. Apesar de o tempo de recobrimento ser praticamente o mesmo ao da primeira metodologia, essa segunda forma de recobrimento garantiu um maior volume agregado de dióxido de ferro (observado através das análises de extração química) a superfície das esferas. Esse volume de ferro incorporou maior área superficial as esferas de poliestireno e maior número de poros, (observados através das análises BET) propiciando maior potencialidade para a remoção de micro contaminantes da água. O próximo passo para a avaliação do material revestido será a realização de ensaios de adsorção para averiguação da capacidade adsorptiva de diferentes micros contaminantes. O primeiro micro contaminante avaliado será o carbofurano. O carbofurano é um agrotóxico que pode estar presente em mananciais superficiais utilizados para abastecimento público e sua presença em água de abastecimento é regulamentada pela portaria 2.914 de 11 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde do Brasil.

#### Referências

- ARUN KUMAR, PATRICK L. GURIAN, R.H.B.-T. AND J.M.-B., 2008. **Arsenic III,V removal from aqueous solution by ultrafine Fe<sub>2</sub>**.pdf. Am. Water Work. Assoc. 100, 151–164.
- CRITTENDEN, J., TRUSSELL, R., HAND, D., HOWE, K., TCHOBANOGLOUS, G., 2011. **Water Treatment Principles and Design**, 2º. ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- DONG, L., ZININ, P. V., COWEN, J.P., MING, L.C., 2009. **Iron coated pottery granules for arsenic removal from drinking water**. J. Hazard. Mater. 168, 626–632. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.168
- MADHUKAR, M., M, S.M.B., T.H, U., 2015. **Removal od groundwater pollutants using polystyrene beads**. Everything about water. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- MARTIN MAURUS NDELWA, 2010. **Production, Characterization and Testing of New Arsenic Adsorbent**.
- RAJIT OJHA, 2012. **Optimization of IOCP production for arsenic removal: effect of iron concentration and flow mode**.
- SCHÖNTAG, J.M., MOREIRA, F.M., SENS, M.L., 2016. **Filtration capacity on rapid filters and adsorption characteristics of polystyrene granules**. Environ. Technol. (United Kingdom). doi:10.1080/09593330.2016.1244569
- SCHÖNTAG, J.M., PIZZOLATTI, B.S., JANGADA, V.H., DE SOUZA, F.H., SENS, M.L., 2015. **Water quality produced by polystyrene granules as a media filter on rapid filters**. J. Water Process Eng. 5, 118–126. doi:10.1016/j.jwpe.2015.02.001
- SCHÖNTAG, J.M., SENS, M.L., 2014. **Characterization of polystyrene granules as granular media filters**. Desalin. Water Treat. 1–13. doi:10.1080/19443994.2014.928234
- YETUNDE OLAYEMI OLANIYAN, 2011. **Effect of pH on In-situ production of iron oxide coated media for arsenic removal**. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.