

XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ÍONS Zn E Pb A PARTIR DE ZEÓLITAS SINTÉTICAS FERRIERITA E BETA.

**Danielle França de Oliveira⁽¹⁾; Jefferson Antoniol Mendes Neri⁽²⁾; Fabiana Soares dos Santos⁽³⁾;
Mendelssolm Kister de Pietre⁽⁴⁾;**

⁽¹⁾ Estudante; Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental (PGTA), Universidade Federal Fluminense, Avenida dos Trabalhadores, 420, Vila Santa Cecília, Volta Redonda – RJ, dani.foliveira@hotmail.com ; ⁽²⁾ Estudante, Bacharelado em Química, Universidade Federal Fluminense, Rua Desembargador Ellis Hermydio Figueira, 783, Aterrado, Volta Redonda – RJ, antoniol.jefferson@gmail.com; ⁽³⁾ Coordenadora e professora, PGTA; Universidade Federal Fluminense, Avenida dos Trabalhadores, 420, Vila Santa Cecília, Volta Redonda – RJ, fabianasoes@id.uff.br; ⁽⁴⁾ Professor, PGTA, ICEX-Universidade Federal Fluminense, Rua Desembargador Ellis Hermydio Figueira, 783, Volta Redonda – RJ, mkpietre@yahoo.com.br.

EIXO TEMÁTICO - Saúde, Segurança e Meio Ambiente.

RESUMO – O presente estudo verificou a capacidade de adsorção de íons de Pb^{2+} e Zn^{2+} pelas zeólitas Beta e Ferrierita. As zeólitas foram sintetizadas e posteriormente caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X e fluorescência de raios-X. Os testes de remoção dos íons metálicos em solução foram realizados através de ensaios de adsorção, à temperatura ambiente e sob agitação e em função do pH e do tempo de contato de cada material com a solução aquosa contaminada. Os resultados sugerem que os sólidos estudados são promissores na adsorção de metais, sendo que a zeólita Beta possui uma eficiência maior de adsorção, quando comparada à Ferrierita.

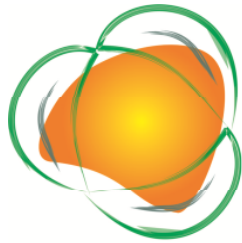
Palavras-chave: Chumbo. Zinco. Ferrierita. Beta. Adsorção.

ABSTRACT - This study has examined the adsorption capacity of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions by zeolites Beta and ferrierite. The zeolites were synthesized and then characterized by X-ray diffraction and fluorescence techniques. Tests were performed to remove the metal ions in solution by adsorption tests at room temperature and under stirring in relation to pH and contact time for each material with contaminated aqueous solution. The results suggest that the studied solids are promising in adsorption of metals, wherein the Beta zeolite has a higher adsorption efficiency compared to the ferrierite.

Keywords: Lead. Zinc. Ferrierite. Beta. Adsorption.

Introdução

O descarte inadequado de contaminantes na natureza cresce exponencialmente devido ao aumento da atividade industrial o que gera efeitos nocivos não só ao meio ambiente como também aos seres vivos presentes no ecossistema contaminado. Os metais pesados consistem em um grupo com aspectos extremamente relevantes no que diz respeito à poluição ambiental, pelo fato de possuírem a característica de



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

bioacumulação o que contribui para o aumento de doenças, que são provocadas através da contaminação de água, ar e solo (SILVA et al., 2013). Estudos apontam que dentre diversas técnicas, a adsorção tem demonstrado papel importante no que diz respeito à descontaminação, resultando em elevada remoção desses metais pesados e baixo custo agregado (SHINZATO, 2007). Um exemplo promissor são as zeólitas sintéticas, que por serem sintetizadas sem a presença de impurezas, desempenham papel importante no processo adsorção (AGUIAR e NOVAES, 2002).

Para melhor compreender a elevada eficácia das zeólitas no processo de troca catiônica, é importante analisar a sua estrutura e composição química. Em termos estruturais, esses sólidos são formados pelo encadeamento dos tetraedros (TO_4), onde T= Si e/ou Al que são compartilhados pelos átomos de oxigênio originando uma nanoestrutura porosa, com elevada área superficial e rede negativamente carregada que possibilita seu uso em diferentes aplicações, tais como adsorção, catálise e hidrocraqueamento (SHINZATO, 2007). Deve-se ressaltar que o material final pode ter as suas propriedades controladas a fim de obter um sólido com características adequadas a determinados processos.

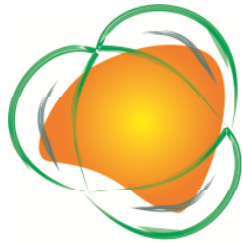
A carga negativa das estruturas zeolíticas advém da substituição isomórfica dos átomos de Si^{4+} por Al^{3+} . Quando átomos de Al^{3+} substituem os sítios tetraédricos do Si^{4+} , mantendo as mesmas ligações com os átomos de oxigênio, uma carga negativa é gerada para cada substituição. Dessa forma é possível adicionar diferentes teores de Al ($Si/Al \geq 1$) importantes na adsorção por troca catiônica (PIETRE, 2012).

Material e Métodos

Síntese da zeólita Beta, do precursor PREFER e zeólita Ferrierita

A metodologia utilizada para a síntese da zeólita Beta foi fundamentada no estudo de Zhang et al. (2010). O procedimento consiste em adicionar 0,19g de hidróxido de sódio (NaOH) e 0,76g de aluminato de sódio ($NaAlO_2$) em 36,50mL de hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) 20%. Após a homogeneização da mistura, foram adicionados 23,00mL de tetraetilortossilicato (TEOS) e agitado mecanicamente por 4h à temperatura ambiente. A zeólita Beta foi obtida após aquecimento do gel, em uma autoclave de aço inox, em estufa a 140°C por 48 horas, seguido por filtração e calcinação a 560°C.

A metodologia para a obtenção do precursor lamelar PREFER baseou-se no estudo de Pietre (2012). Inicialmente, adicionou-se 9,32 g de fluoreto de amônio (NH_4F) em 8,00 mL da solução de Ácido Fluorídrico (HF) 11%, desseguido pela adição de 10,04 g de Fumed Sílica (Sílica Vaporizada), mantendo a mistura homogênea. Subsequentemente, adicionou-se 1,12 g de aluminato de sódio ($NaAlO_2$) seguido de 26,24 g do direcionador estrutural orgânico 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina á



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

mistura. Para a formação do PREFER, a mistura sofreu agitação mecânica à temperatura ambiente por 90 minutos e levada a autoclave por 120 horas à 175°C. A calcinação do PREFER a 560°C originou a zeólita ferrierita.

Caracterização das zeólita

A formação da fase zeolítica foi acompanhada pela técnica de Difração de raios-X (DRX) pelo método pó. As análises foram feitas utilizando o equipamento Rigaku Miniflex com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 KW, 40 mA) na faixa de 5° a 50° em 2θ e velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$. A análise elementar semi-quantitativa foi feita através da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) usando o equipamento Bruker S8 Tiger.

Estudos de Adsorção: Influência do pH e do tempo de contato

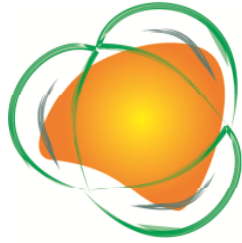
Os metais estudados foram o zinco e chumbo. A solução de zinco foi preparada a partir do sólido nitrato de zinco, enquanto a solução de chumbo foi obtida a partir da diluição de uma solução padrão de nitrato de chumbo 1000 ppm. Para verificar qual o melhor valor de pH da solução com melhor desempenho na adsorção dos metais pesados, foram utilizados 60 mL de solução 100 mg/L para 50 mg da zeólita e valores de pH que variavam de 3,5 a 6,5 dependendo do metal a ser analisado. O ajuste dos valores de pH foram feitas com soluções de ácido nítrico e hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. O sistema foi agitado por 30 min à temperatura ambiente. Após esse período duas alíquotas foram retiradas para melhor confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados.

A avaliação do tempo de contato ideal foi realizada entre 5 a 120 minutos. Duas alíquotas foram retiradas em cada intervalo de tempo de forma que o volume total de solução não excedesse 5% do valor inicial. A quantificação do zinco e do chumbo foi realizada através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica, com o aparelho do fabricante Varian, modelo 55B SpectrAA.

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma obtido para a zeólita beta sintetizada está de acordo com Zhang et al. (2010), apresentando sinais de difração intensos em $2\theta = 7.8^\circ$ e 22.5° , livre de impurezas, característica da estrutura Beta, como é demonstrado na Figura 01.



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS
21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

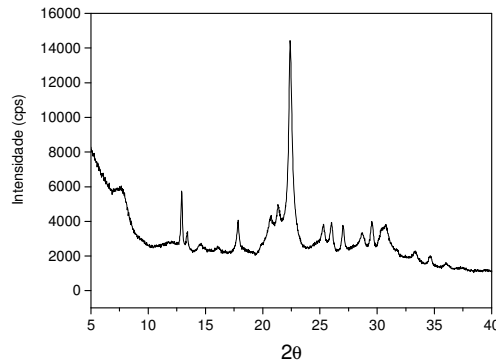


Figura 01: Difração de raios-X da zeólita Beta.

As Figuras 02 e 03 apresentam os difratogramas do precursor lamelar PREFER e da zeólita ferrierita (calcinação do PREFER). Verifica-se que o precursor lamelar, PREFER, se encontra de acordo com o representado por Schreyeck et al. (1996). Um fato importante que deve ser mencionado, é que a partir do PREFER outras estruturas podem ser obtidas, tais como o sólido esfoliado ITQ-6 e o material pilarizado ITQ-36. Outras modificações do PREFER serão objetivos de trabalhos futuros.

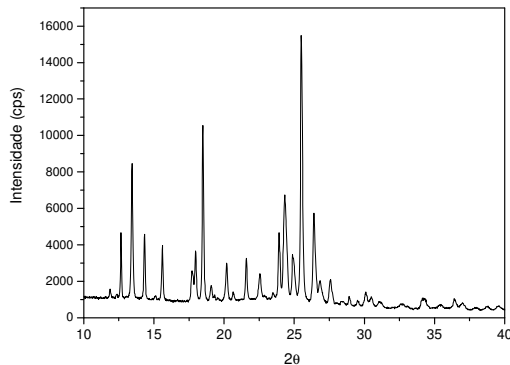


Figura 02- Difração de raios-X do precursor lamelar PREFER

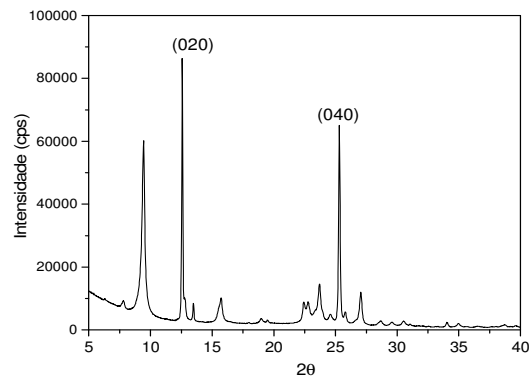
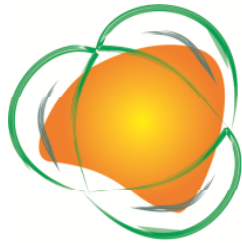


Figura 03- Difração de raios-X da zeólita Ferrierita

Dentro dessa proposta, uma das modificações do PREFER é a sua calcinação. O material resultante é a zeólita 3D Ferrierita que foi satisfatoriamente obtida conforme se verifica na Figura 03. O material final está livre da presença de impurezas quando comparado por Treacy e Higgins (2007). Deve-se destacar que os sinais mais intensos do nosso estudo são relativos aos planos (020) e (040). É comum encontrar diversos perfis de difração para ferrieritas na literatura, com intensidades relativas de seus sinais variando em função do tipo de amostra. Essas variações em suas intensidades de planos cristalinos podem causar diferenças nas formas e nos tamanhos médio dos



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

cristais encontradas nas mais variadas sínteses, consequência das distintas taxas de cristalização dos sólidos em função das condições físico-químicas e reagentes usados em suas preparações (PIETRE, 2012).

Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica de análise elementar semi-quantitativa que determina os maiores constituintes das zeólitas, expressos sob a forma de óxidos. A relação Si/Al é um fator significativo a ser apresentado sobre o material, pois através desta relação pode-se conhecer a possível aplicabilidade de tal material na adsorção de metais pesados. A Tabela 01 apresenta os dados de FRX do gel e dos sólidos finais.

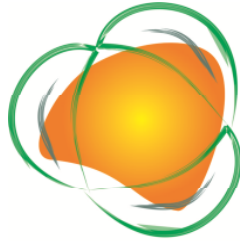
Tabela 01: Relações Si/Al para zeólitas Beta e Ferrierita nos géis e no produto final

Estrutura	Si/Al _(gel)	Si/Al _(FRX)
Beta	44	34
Ferrierita	50	107

Com base na tabela, verifica-se que a menor relação molar Si/Al (maior teor de Al) para a zeólita Beta, quando comparada ao gel de síntese, pode estar relacionada com a não inserção na totalidade dos átomos de Si, que podem ter sido solubilizados junto ao sobrenadante após a síntese hidrotérmica. Por outro lado, verificou-se aproximadamente metade da inserção total de Al (elevada razão molar Si/Al) na zeólita Ferrierita, sendo que, com base nos valores obtidos, constata-se que o teor de Al é praticamente três vezes maior na zeólita Beta frente à Ferrierita. Presumindo que todos os átomos de Al estejam inseridos tetraedricamente nas estruturas, é de se esperar um melhor comportamento na adsorção de metais pesados para a zeólita Beta, pois, conforme já relatado, os sítios de Al tetraédricos são responsáveis pela geração dos sítios de troca iônica nesses materiais.

Testes de Adsorção: Influência do pH e do Tempo de Contato

É bem reconhecido que o pH é um dos parâmetros mais importantes no processo de adsorção, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato. De modo geral, o adsorvato e adsorvente devem possuir cargas opostas para que ocorra uma maior interação eletrostática entre elas, já que cargas iguais resultam numa repulsão entre ambos. As Figuras 04 A e B apresentam as porcentagens de adsorção de Zn e Pb em diferentes valores de pH.



XIII Congresso Nacional de MEIO AMBIENTE de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS
21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

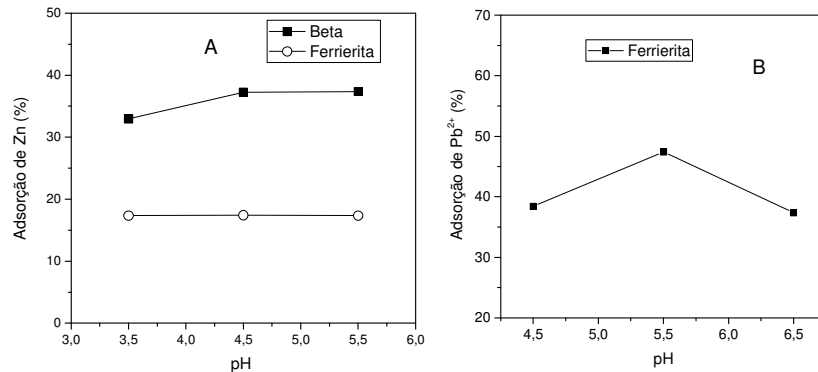
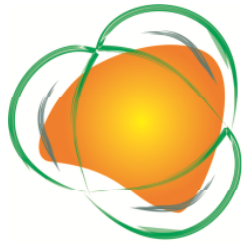


Figura 04- (A) Adsorção de Zn^{2+} com as zeólitas Beta e Ferrierita e (B) Adsorção de Pb^{2+} com a zeólita Ferrierita. Condições 60 mL de solução 100 ppm; m=50 mg e t = 30 min.

A partir dos resultados obtidos (Figura 04 A), pode-se notar que a alteração do pH da solução não influencia de forma significativa na capacidade de adsorção da Ferrierita, quando incorporada à solução de zinco. Entretanto, nota-se que há um beneficiamento da capacidade de adsorção da zeólita Beta nos valores de pH iguais e 4,5 e 5,5. Deve-se enfatizar que esses valores de pH foram escolhidos, pois em baixos valores de pH (sob elevada acidez), há uma competição com o metal com os íons H^+ que estão em alta concentração e isso conduz a baixa adsorção de metais, fato que já se percebe em $pH=3,5$ na adsorção da zeólita beta, onde obteve-se baixa adsorção do metal (HUANG et al., 2012). Em contrapartida, para valores de pH maiores que 6 e dependendo da concentração do metal, a solubilidade de metais pesados diminui permitindo sua precipitação ou a formação de entidades negativamente carregadas, o que pode desativar a adsorção. Dessa forma, os melhores valores de pH para o trabalho são 4,5 e 5,5. Entretanto, devido a maior praticidade, iremos escolher o valor de 5,5, pois é o pH natural da solução recém preparada não havendo necessidade de etapa adicional do controle de pH.

A Figura 04 B apresenta a adsorção do íon Pb^{2+} com a zeólita ferrierita. Nesse caso, percebe-se que o melhor pH do meio ocorre no valor de 5,5, como no caso do íon Zn^{2+} . Novamente, em $pH=4,5$ pode estar ocorrendo uma competição com os íons H^+ do meio resultando em baixa adsorção. Em $pH=5,5$ percebe-se uma alta afinidade da superfície zeolítica com o cátion metálico. Já em $pH=6,5$ existe uma diminuição acentuada na adsorção. Nessa faixa de pH, com base na especiação do chumbo, as espécies de Pb^{2+} diminuem significativamente pois se hidrolisam e originam entidades $Pb(OH)^+$ (HUANG et al., 2012). A formação dessas espécies pode ter relação na eficácia da adsorção de chumbo pois, esses autores também verificaram uma diminuição na porcentagem de adsorção do metal.

Estipulado as melhores condições de trabalho em função do pH, estabeleceu-se então que o segundo ensaio para adsorção dos metais deveria levar em consideração



XIII Congresso Nacional de MEIO AMBIENTE de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS
21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

o tempo de contato da solução contaminada com o material adsorvente, no intuito de constatar o tempo necessário para ocorrer a saturação dos sítios de adsorção das zeólitas (Figuras 5 e 6). Observa-se que em 5 minutos de contato com a solução dos metais ocorreu o equilíbrio de adsorção, provavelmente, em função da saturação dos sítios ativos de ambas as estruturas. Deve-se destacar que na quase totalidade dos casos os valores das duplicatas foram reproduzíveis com baixo erro de análise e percebe-se que a adsorção de Pb foi mais eficiente do que o zinco para os dois materiais. Duas razões podem explicar a melhor adsorção do chumbo quando comparado ao zinco. O Pb^{2+} por apresentar menor raio hidratado que o Zn^{2+} difunde mais facilmente aos sítios ativos internos das zeólitas. Além disso, o Pb^{2+} é o que apresenta maior eletronegatividade e isso facilita a interação com a superfície negativa da zeólita (MINCEVA et al., 2007).

Verificou-se que a zeólita Beta adsorveu notavelmente mais que a Ferrierita. Conforme observado na Tabela 01 a zeólita Beta possui razão molar Si/Al=34 enquanto a Ferrierita possui razão Si/Al=107. A relação Si/Al menor na Beta evidencia uma maior quantidade de átomos de alumínio inseridos na estrutura do material (responsáveis pela geração da carga negativa) quando comparada à Ferrierita.

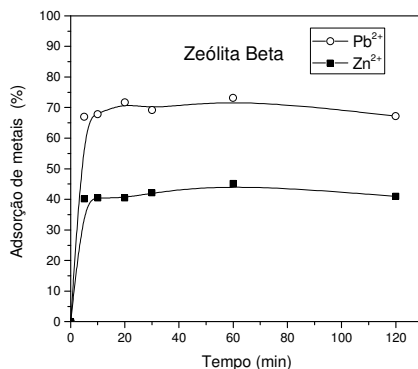


Figura 05 - Grau de adsorção da zeólita Beta;
m=50 mg, V=60 mL/100ppm

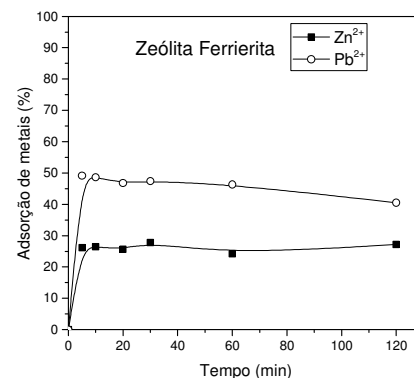
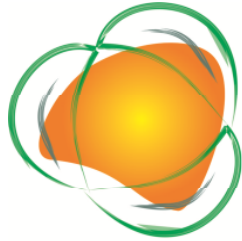


Figura 06 - Grau de adsorção da zeólita Ferrierita;
m=50 mg, V=60 mL/100ppm

Deve-se considerar ainda o fator o tamanho de poros como possibilidade adicional para a menor adsorção de zinco e chumbo pela Ferrierita frente à Beta. Quando se analisa os valores do raio iônico hidratado do Zn^{2+} (4,3 Å) e Pb^{2+} (4,01 Å), sabendo-se que os poros da zeólita Beta apresentam valores iguais a (7,6 x 6,4Å) e (5,5 x 5,5Å), enquanto os poros da Ferrierita apresentam dimensões de (3,5 x 4,8Å) e (4,2 x 5,4Å) respectivamente, considera-se que exista alguma interferência difusional na adsorção dos metais pela Ferrierita, tendo em vista que o tamanho do raio hidratado dos cátions estão próximo ao tamanho dos poros da ferrierita.



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

Conclusões

Com base no estudo realizado conclui-se as zeólitas sintetizadas, Beta e Ferrierita, possuem um grande potencial na adsorção de metais pesados, especificamente íons Zn^{2+} e Pb^{2+} , mostrando-se a Beta mais eficiente quando comparada à Ferrierita.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Nacional de Tecnologia pelas caracterizações das amostras, à FAPERJ e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

HUANG, J.; YE, M.; Qu, Y.; CHU, L.; CHEN, R.; HE, Q.; XU, D. Pb (II) removal from aqueous media by EDTA-modified mesoporous silica SBA-15. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 385, n. 1, p. 137-146, 2012.

MINCEVA, M.; Markovska, L.; Meshko, V. Removal of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from binary aqueous solution by natural zeolite and granulated activated carbon. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v. 26, n. 2, p. 125–134, 2007.

PIETRE, M.K. A Questão do acesso em zeólitos: Os zeólitos lamelares. Campinas, 2012. 237 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas.

SCHREYECK, L.; CAULLET, P.; MONGENEL, J.C.; GUTH, J.L.; MARLER, B. PREFER: a new layered (alumino) silicate precursor of FER-type zeolite. *Microporous materials*, v. 6, n. 5, p. 259-271, 1996.

SHINZATO, M.C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. *Revista do Instituto Geológico*, v. 27-28, n. (1/2), p. 65-78, 2007.

SILVA, F.C.S.; ALMEIDA, A.M.; SILVEIRA, P.B.; NASCIMENTO, A.F.; HAZIN, C.A.; VALENTIM, E. Determinação de metais pesados em amostra de água usada para irrigação de hortaliças cultivadas em beira de estrada. *Scientia Plena*, v.9, n.8, p. 1-7, jul, 2013.

TREACY, M. M.; HIGGINS, J. B. FER – Ferrierite. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition. Elsevier, p. 178-179, 2007.

ZHANG, D. ;ZHEN, Z.; XU, C. Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on hierarchically porous Beta-KIT-6 material in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Journal of Catalysis*, v. 274, n. 2, p. 273-286, 2010.