

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

LÍVIA MAGALHÃES PRATTI

SINTESE DE NANOESTRUTURA ZEOLÍTICA BETA PARA ADSORÇÃO DE METAIS  
PESADOS

VOLTA REDONDA

2018

LÍVIA MAGALHÃES PRATTI

SÍNTESE DE NANOESTRUTURA ZEOLÍTICA BETA PARA ADSORÇÃO DE  
METAIS PESADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre  
Co-Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Fabiana Soares dos Santos

Volta Redonda, RJ  
2018

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM

P913s Pratti, Livia Magalhães  
Síntese de nanoestrutura zeolítica Beta para adsorção de metais pesados / Livia Magalhães Pratti ; Mendelssolm Kister de Pietre, orientador ; Fabiana Soares dos Santos, coorientadora. Volta Redonda, 2018.  
114 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2018.

1. Zeólita. 2. Metal pesado. 3. Adsorção. I. Título II. Pietre, Mendelssolm Kister de, orientador. III. Santos, Fabiana Soares dos, coorientadora. IV. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda.

CDD -

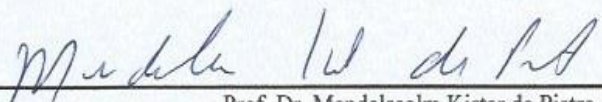
LÍVIA MAGALHÃES PRATTI

**SÍNTESE DE NANOESTRUTURA ZEOLÍTICA BETA PARA ADSORÇÃO DE  
METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

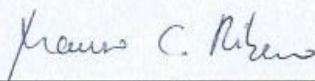
Aprovada em 27 de Março de 2018.

BANCA EXAMINADORA

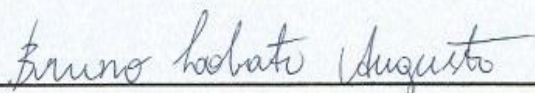


Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre – UFF

Orientador



Prof. Dr. Mauro Celso Ribeiro – UFF



Prof. Dr. Bruno Lobato Augusto – UFRRJ

À minha família que me proporcionou carinho, amor e incentivo incondicional, não só nesta etapa, mas em toda a minha trajetória acadêmica. Ao meu querido amor e marido, que além de me fazer feliz, ajudou-me, durante todo o percurso, me compreendendo e apoiando para que eu alcançasse mais essa conquista.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me conduzir, fortalecer e amparar em toda essa trajetória.

Agradeço a minha família, em especial ao meu pai Eugênio e à minha mãe Maria José, que são meus maiores exemplos de espiritualidade, humanismo e sabedoria, por terem me proporcionado as oportunidades de conhecimento para chegar até aqui.

Agradeço ao meu marido Daniel, pela paciência, compreensão e apoio.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Mendelssolm e Prof<sup>a</sup>. Dra. Fabiana pelo apoio e paciência, sempre dispostos a ajudar e incentivar.

As alunas do curso de química, Nathália e Gabrielle, pela grande ajuda e colaboração nos experimentos e troca de conhecimento.

Aos técnicos do EEIMVR e do ICEX pelo auxílio com as análises.

Aos colegas de turma pelo apoio e pelos momentos nas aulas.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste sonho.

“A maior recompensa para o trabalho do homem não é o que ele ganha com isso, mas o que ele se torna com isso”. John Ruskin

## RESUMO

A capacidade de adsorção da zeólita Beta com diferentes teores de alumínio foi investigada em relação aos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em sistema mono e multielementar. Os sólidos foram sintetizados hidrotermicamente, com posterior caracterização pelas técnicas de Difração de raios-X e MEV-EDS. Foram avaliados a influência do pH inicial, o tempo de contato do adsorvente com a solução aquosa contaminada e a influência da concentração inicial dos metais, a fim de estabelecer as melhores condições de operação. O efeito do teor de Al parece ter influência nos resultados uma vez que o sólido com maior quantidade de alumínio no gel mostrou-se mais eficiente. O efeito combinado do tamanho do átomo e da energia de hidratação dos íons pode estar influenciando na capacidade de adsorção das zeólitas. Estudos cinéticos e isotermas de adsorção mostraram que o mecanismo que governa a adsorção é a troca iônica sobre a monocamada dos adsorventes. Observou-se que comportamentos diferentes governam a adsorção em sistemas mono e multimetálicos. Em sistemas simples, a energia de hidratação pode estar sendo o fator predominante, enquanto que em sistemas contendo os três metais, o tamanho do íon hidratado governa o processo. Estudos de regeneração da zeólita Beta mostrou que o sólido é promissor na adsorção de metais pesados, podendo ser reutilizado por pelo menos três ciclos, apresentando-se assim, como uma sustentável e eficaz alternativa na remediação ambiental.

**Palavras-chave:** Adsorção. Beta. Cinética. Isotermas. Remediação.



## ABSTRACT

The uptake capacity of Beta zeolite with different aluminum contents was investigated in removal of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  metal ions in mono and multi-metallic systems. The solids were synthesized hydrothermally, with subsequent characterization by the techniques of X-ray diffraction and SEM-EDS. The effect of the initial pH, contact time and the influence of the initial concentration of the metals were evaluated in order to establish the best operating conditions. The effect of Al content seems to influence the results since the solid with higher amount of aluminum in the gel was more efficient. The combined effect of both atom size and hydration energy of the cations may be influencing the adsorption capacity of zeolites. Kinetic studies and adsorption isotherms have shown that the ion exchange on the monolayer of the adsorbents governs the adsorption process. It has been observed that different behaviors govern adsorption in single and multi-metallic systems. In single systems the hydration energy may be the predominant factor, whereas in systems containing the three metals, the size of the hydrated ion is the main factor. Regeneration studies of zeolite beta suggest that the solid is promising in the adsorption of heavy metals and can be reused for at least three cycles, thus presenting a sustainable and effective alternative in environmental remediation.

**Keywords:** Adsorption. Beta. Isotherms. Kinetics. Remediation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro do tipo  $TO_4$  com um átomo de Silício no centro e átomos de oxigênio no vértice. (b) Tetraedro com um átomo de Alumínio no centro ligado a um cátion monovalente. (c) Cadeia de três tetraedros contendo silício, alumínio e um cátion divalente para compensação das cargas (LUZ, 1995), p. 24

Figura 2: Algumas estruturas zeolíticas com seus respectivos sistemas de poros e dimensões. Fonte: (WEITKAMP, 2000, p. 177), p. 24

Figura 3: Estruturas das zeólitas: a) zeólita A, b) ZSM-5, c) zeólita Y e d) VPI-5 (CORRÉA; WALLAU; SCHUCHARDT, 1996, p. 43), p. 25

Figura 4: Estrutura de uma rede puramente silícica (A), após a substituição isomórfica com  $Al^{3+}$  (B) (PIETRE, 2012, p. 16), p. 26

Figura 5: Ilustração esquemática das estruturas polimórficas (a) A (tetragonal) e (b) B (monoclínica) e Ilustração esquemática das unidades de construção periódicas da zeólita beta: (c) ao longo do eixo c e (d) ao longo do eixo b (visão superior); ao longo do eixo a (visão inferior) (CARVALHO, 2012, p. 44), p. 29

Figura 6: Estrutura Beta pelo intercrescimento dos polimorfos A e B (WRIGHT et al., 2005, p. 495), p. 29

Figura 7: Difrátogramas das zeólitas Beta Si/Al = 44 e 60, p. 51

Figura 8: Micrografia e EDS da zeólita Beta Si/Al= 44, p. 52

Figura 9: Micrografia e EDS da zeólita Beta Si/Al= 60, p. 53

Figura 10: Curva analítica do Zinco, p. 54

Figura 11: Curva analítica do Cádmio, p. 54

Figura 12: Curva analítica do Cobre, p. 55

Figura 13: Grau de adsorção do zinco para diferentes valores iniciais de pH da solução com a zeólita Beta 60, p. 57

Figura 14: Grau de adsorção do cádmio para diferentes pHs iniciais com a Zeólita Beta 60, p. 59

Figura 15: Grau de adsorção do cobre para diferentes pHs iniciais com a zeólita Beta 60, p. 62

Figura 16: Comparação do grau de adsorção (%) de Zinco em diferentes concentrações para as estruturas Beta 44 e Beta 60. Condições:  $m=50$  mg,  $V=120$  mL e  $pH=5,5$ , p. 65

Figura 17: Comparação do grau de adsorção (%) de Cádmio em diferentes concentrações para as estruturas Beta 44 e Beta 60. Condições: m= 50mg, V=120 mL e pH=5,0, p. 68

Figura 18: Comparação do grau de adsorção (%) de Cobre em diferentes concentrações para as estruturas Beta 44 e Beta 60. Condições: m= 50 mg, V=120 mL e pH=5,0, p. 71

Figura 19: Adsorção dos íons de  $Zn^{2+}$  pelas zeólitas Beta 44 e Beta 60 no decorrer dos tempos de contato. Condições: m=50 mg V=120 mL, pH=5,5 e concentração  $\cong 10$  ppm, p. 74

Figura 20: Adsorção dos íons de  $Cd^{2+}$  pelas zeólitas Beta 44 e Beta 60 no decorrer dos tempos de contato. Condições: m = 50 mg, V=120 mL, pH = 5,0, p. 77

Figura 21: Adsorção dos íons de  $Cu^{2+}$  pelas zeólitas Beta 44 e Beta 60 no decorrer dos tempos de contato. Condições: m=50 mg, V=120 mL, pH=5,5 e concentração  $\approx 10$  mg.L<sup>-1</sup>, p. 80

Figura 22: Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 82

Figura 23: Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 82

Figura 24: Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 83

Figura 25: Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 83

Figura 26: Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $Cd^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 84

Figura 27: Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $Cd^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 84

Figura 28: Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $Cd^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 85

Figura 29: Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $Cd^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 85

Figura 30: Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $Cu^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 86

Figura 31: Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $Cu^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 86

Figura 32: Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 87

Figura 33: Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 87

Figura 34: Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 91

Figura 35: Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 91

Figura 36: Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 92

Figura 37: Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 92

Figura 388: Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 93

Figura 39: Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 93

Figura 40: Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 94

Figura 411: Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 94

Figura 42: Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 95

Figura 43: Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 60, p. 95

Figura 44: Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 96

Figura 45: Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 44, p. 96

Figura 46: (A) Quantidade adsorvida dos metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pela zeólita Beta 44 em sistema competitivo e (B) Quantidade adsorvida dos metais em sistema monoelementar, p. 100

Figura 47: Quantidade adsorvida de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  com zeólita Beta 44 após vários ciclos, p. 102

## LISTA DE TABELA

- Tabela 1 - Valores máximos de descarte efluentes segundo a Resolução CONAMA nº430/2011 para os metais estudados, p. 34
- Tabela 2 - Valores LD e LQ dos metais a partir da curva analítica, p. 55
- Tabela 3 - Concentração final de zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes valores de pH, p. 56
- Tabela 4 - Grau de adsorção do zinco (%) em diferentes pHs, p. 56
- Tabela 5 - Concentração final de cádmio em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes valores de pH com a Beta 60, p. 58
- Tabela 6 - Grau de adsorção do cádmio (%) em diferentes pHs com Beta 60, p. 59
- Tabela 7 - Concentração final de cobre em  $\text{mg.L}^{-1}$  por amostra de zeólita Beta 60 em diferentes valores de pH, p. 60
- Tabela 8 - Grau de adsorção do cobre (%) em diferentes pHs com a zeólita Beta 60, p.61
- Tabela 9 - Concentração final de zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes concentrações com a amostra zeólita Beta 60, p.63
- Tabela 10 - Concentração final de zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes concentrações com a amostra zeólita Beta 44, p.63
- Tabela 11 - Grau de adsorção do zinco em % sob diferentes concentrações para Beta 60, p.63
- Tabela 12 - Grau de adsorção do zinco em % sob diferentes concentrações com a amostra Beta 44, p.64
- Tabela 13 - Concentração final de cádmio em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes concentrações com a amostra Beta 60, p.66
- Tabela 14 - Concentração final de cádmio em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes concentrações com a amostra Beta 44, p. 67
- Tabela 15 - Grau de adsorção do cádmio (%) em diferentes concentrações para a amostra Beta 60, p. 67
- Tabela 16 - Grau de adsorção do cádmio (%) em diferentes concentrações com a amostra Beta 44, p.67
- Tabela 17 - Concentração final de cobre em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes concentrações com a amostra de zeólita Beta 60, p. 69

Tabela 18 - Concentração final de cobre em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes concentrações com a amostra de zeólita Beta 44, p. 69

Tabela 19 - Grau de adsorção do cobre em % em diferentes concentrações com a amostra de zeólita Beta 60, p. 70

Tabela 20 - Grau de adsorção do cobre em % em diferentes concentrações com a amostra de zeólita Beta 44, p. 70

Tabela 21 - Concentração final de zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes tempos de contato para a amostra de Beta 60, p. 72

Tabela 22 - Concentração final de Zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes tempos de contato para a amostra Beta 44, p. 72

Tabela 23 - Adsorção de zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes tempos de contato para a amostra de Beta 60, p. 73

Tabela 24 - Adsorção de zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes tempos de contato para a amostra de Beta 44, p. 73

Tabela 25 - Concentração final de Cádmiio em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes tempos de contato para a amostra de zeólita Beta 60, p. 75

Tabela 26 - Concentração final de Cádmiio em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes tempos de contato para a amostra de zeólita Beta 44, p. 75

Tabela 27 - Adsorção de cadmio (%) sob diferentes tempos de contato com a amostra Beta 60, p. 76

Tabela 28 - Adsorção de cadmio (%) sob diferentes tempos de contato com a amostra Beta 44, p. 76

Tabela 29 - Adsorção de cobre em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes tempos de contato para a amostra de zeólita Beta 60, p. 78

Tabela 30 - Adsorção de cobre em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes tempos de contato para a amostra de zeólita Beta 44, p. 78

Tabela 31 - Adsorção de cobre em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes tempos de contato para a amostra beta 60, p. 79

Tabela 32 - Adsorção de cobre em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes tempos de contato para a amostra Beta 44, p. 79

Tabela 33 - Variáveis das equações de pseudo-primeira e pseudo segunda ordem para a amostra Beta 44, p. 88

Tabela 34 - Parâmetros dos modelos de isothermas de adsorção para os metais Cd, Cu e Zn, p. 97

Tabela 35 - Grau de adsorção dos metais Cd, Cu e Zn em sistema competitivo, p. 99

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DRX	Difração de raios-X
EDS	Energia Dispersiva de Raios-X
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MCM-22	Mobil Crystalline Material, estrutura 22
MCM-41	Mobil Crystalline Material, estrutura 41
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SBA-15	Santa Bárbara Amorfa, estrutura 15
TEAOH	Hidróxido de tetraetilamônio
TEOS	Tetraetilortossilicato
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
ZSM - 5	Zeolite Socony Mobil, estrutura 5
ZSM – 12	Zeolite Socony Mobil, estrutura 12
ZSM – 22	Zeolite Socony Mobil, estrutura 22



## SUMÁRIO

- 1 INTRODUÇÃO, p. 19
- 2 OBJETIVOS, p. 21
  - 2.1 OBJETIVO GERAL, p. 21
  - 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS, p. 21
- 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, p. 22
  - 3.1 ZEÓLITAS, p. 22
    - 3.1.1 Características estruturais e químicas, p. 23
    - 3.1.2 Aplicações dos aluminossilicatos de natureza zeolítica, p. 26
    - 3.1.3 Zeólita Beta, p. 28
  - 3.2 METAIS PESADOS, p. 30
    - 3.2.1 Zinco, p. 31
    - 3.2.3 Cádmio, p. 33
    - 3.2.4 Contaminação por metal pesado, p. 33
  - 3.3 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS, p. 35
    - 3.3.1 Tempo de contato, p. 35
    - 3.3.2 Efeito do pH inicial da solução, p. 36
    - 3.3.3 Dosagem do adsorvato (concentração dos íons metálicos), p. 38
  - 3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO, p. 39
    - 3.4.1 Pseudo-primeira ordem, p. 40
    - 3.4.2 Pseudo-segunda ordem, p. 40
  - 3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO, p. 41
    - 3.5.1 Isoterma de Langmuir, p. 42
    - 3.5.2 Isoterma Freundlich, p. 43
4. MATERIAIS E MÉTODOS, p. 44
  - 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA NANOESTRUTURA, p. 44
    - 4.1.1 Síntese da nanoestrutura, p. 44
    - 4.1.2 Difração de Raios-X (DRX), p. 45
    - 4.1.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), p. 45
  - 4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO OS CÁTIOS DE INTERESSE, p. 46
  - 4.3 INFLUÊNCIA DO PH INICIAL, p. 46

- 4.4 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ADSORVATO, p. 46
- 4.5 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO, p. 47
- 4.6 SISTEMA COMPETITIVO, p. 47
- 4.7 REGENERAÇÃO DA ZEÓLITA, p. 47
- 4.8 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS PESADOS, p. 48
- 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES, p. 51
  - 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS, p. 51
    - 5.1.1 Difração de Raios-X, p. 51
    - 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), p. 52
  - 5.2 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS, p. 53
  - 5.3 TESTES DE ADSORÇÃO, p. 55
    - 5.3.1 Influência do pH inicial da solução dos metais, p. 55
    - 5.3.2 Influência da concentração inicial dos metais, p. 62
    - 5.3.3 Tempo de contato, p. 71
  - 5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO, p. 81
  - 5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO, p. 90
  - 5.7 ADSORÇÃO EM SISTEMA COMPETITIVO, p. 98
  - 5.8 REGENERAÇÃO DAS ZEÓLITAS, p. 101
- 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS, p. 103
- 7. REFERÊNCIAS, p. 103

## 1 INTRODUÇÃO

A percepção e o reconhecimento de que as interações entre o homem e o meio ambiente estão causando alterações ao planeta, são relativamente recentes (BOTKIN, 2011). Com a Revolução Industrial somaram-se inúmeros avanços para a humanidade, como o aumento da produtividade, urbanização, geração de emprego, etc. Em contrapartida, houve aumento do consumo de produtos, levando a uma intensificada geração de resíduos, poluição e uso extenuante dos recursos naturais.

Define-se como poluição qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio (FELLENBERG, 1980). A poluição química é um dos problemas ambientais que mais afetam a vida moderna (AGUIAR, GUARINO e SERPA, 2002). Os metais pesados, por exemplo, estão naturalmente presentes na natureza, porém, certas atividades antropológicas como a mineração, produção de fertilizantes, de baterias e tintas aumentam a concentração desses elementos (RAJESWARI e SAILAJA, 2014). A contaminação através dessas espécies químicas se destaca, uma vez que estes se encontram em baixas concentrações e não podem ser destruídos, apenas transformados (AGUADO, 2008).

O meio mais usual de contaminação por metais pesados é através da descarga de efluentes não tratados em rios ou lagos. Alguns deles, quando inseridos no meio ambiente podem apresentar ação tóxica aos seres vivos, sendo até mesmo letais em determinadas concentrações. Assim, existem hoje, vários métodos já bastante consolidados para remoção de metais pesados da água como adsorção, precipitação, fitoextração, ultrafiltração e osmose reversa (FREEMAN, 1989; CHEREMISINOFF, 2002). Dentre essas diversas técnicas, a adsorção empregando materiais porosos como o carvão ativado e aluminossilicatos demonstram grande potencial para descontaminação, por promover a remoção desses metais a baixo custo (AGUIAR, NOVAES & GUARINO, 2002, p. 1146; JIMENEZ, DAL BOSCO e CARVALHO, 2004, p. 734; SHINZATO, 2007, p. 66). Tal método caracteriza-se como um fenômeno em que as moléculas da fase fluida são retidas na superfície do sólido, através de interações químicas.

Segundo ERDEM, KARAPINAR e DONAT (2004) o uso de carvão ativado não é adequado para países em desenvolvimento, pois os custos associados à produção e regeneração são bastante elevados. Esse material é obtido através da queima de certos tipos de madeira, sob elevadas temperaturas que variam entre 800°C e 1000°C, com controle rigoroso a fim de evitar que ocorra a combustão total do material e de modo a preservar sua porosidade. Após a carbonização o material não apresenta grande capacidade de adsorção, uma vez que sua estrutura porosa é menos desenvolvida. Assim, essa porosidade precisa ser reforçada através de ativação, processo que poder ser térmico ou químico.

Diante dessa problemática, o emprego de aluminossilicatos porosos como as zeólitas e sólidos mesoporosos tem ganhado destaque devido ao baixo custo global e simplicidade do processo, elevada eficiência e possibilidade de reutilização sob vários ciclos de adsorção-dessorção. Define-se zeólita como um mineral de origem natural ou sintética, da família dos aluminossilicatos cristalinos e hidratados, dotado de estrutura porosa altamente ordenada, formada por unidades tetraédricas  $TO_4$ , onde T pode ser um átomo de Silício ou Alumínio, que se encadeiam formando diferentes estruturas tridimensionais com poros e cavidades moleculares proporcionando elevada área superficial (TAO, 2006). A presença de Al estrutural gera uma rede negativamente carregada e isso possibilita que esses materiais atuem como trocadores de íons, pois, aliado a sua alta porosidade e cavidades bem definidas, permite que poluentes sejam retidos nas estruturas desses sólidos através do processo de adsorção por troca iônica (YUAN et al., 2013).

Sendo assim, o presente estudo expõe a síntese da zeólita Beta, contendo diferentes teores de alumínio, sólido com elevada área superficial, alta capacidade de inserção de alumínio e poros relativamente superiores ao encontrado nas zeólitas tradicionais, como alternativa para remoção de metais pesados em ambientes aquosos contaminados, avaliando sua capacidade de adsorção, com a perspectiva de atuação nesse segmento de remediação ambiental.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral sintetizar e investigar a aplicação de nanoestrutura zeolítica Beta, com diferentes teores de alumínio, como material adsorvente em soluções contaminadas por metais pesados.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar a zeólita Beta.
- ✓ Avaliar o potencial de adsorção do material em soluções contaminadas pelos íons metálicos de Cobre, Zinco e Cádmio.
- ✓ Investigar a influência da presença de Alumínio na estrutura do material.
- ✓ Verificar a possibilidade de reutilização desse sólido por vários ciclos.
- ✓ Avaliar a capacidade de adsorção com soluções metálicas mono e multielementar.
- ✓ Fazer um levantamento da Cinética e das Isotermas de Adsorção para compreender o tipo de interação entre o adsorvente e adsorvato e verificar qual ou quais efeitos estão controlando a taxa com que o soluto é adsorvido e a quantidade de soluto que é adsorvido sobre o adsorvente.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ZEÓLITAS

A palavra zeólita tem origem grega (zeo = pedras e lithos = ferver) e significa “pedra que ferve”, devido à propriedade de liberação de vapor d’água quando aquecida (GUINET; e RIBEIRO, 2004). Define-se zeólita como um mineral de origem natural, da família dos aluminossilicatos cristalinos e hidratados, dotado de estrutura porosa altamente ordenada, formada por unidades tetraédricas  $TO_4$ , onde T pode ser um átomo de Silício ou Alumínio, que se encadeiam formando diferentes estruturas tridimensionais com poros e cavidades moleculares (TAO et al., 2006).

A primeira zeólita descoberta foi a estilbita na Suécia em 1756, pelo mineralogista Barão Axel Cronsted. Em 1926, suas propriedades de adsorção foram notadas e muitos estudos surgiram sobre o material.

A maneira de encadear os tetraedros  $TO_4$  gera diferentes unidades secundárias de construção, que constituem outro nível de organização do material zeolítico (MEIER, 1968). Essas unidades secundárias agrupam-se sob a forma de poliedros, formando cavidades com diferentes diâmetros. Atualmente, são conhecidas centenas de estruturas zeolíticas, muitas obtidas sinteticamente em laboratórios.

A grande vantagem da síntese em laboratório frente às zeólitas naturais é que essas estruturas sintéticas podem ser isentas de impurezas e com propriedades texturais e físico-químicas controladas, que pode se adequar a processos específicos. A primeira síntese foi realizada no final de 1940, pelos pesquisadores Richard Barrer e Robert Milton, que desenvolveram uma metodologia baseada na conversão de fases minerais. Essas fases minerais eram colocadas sob ação de soluções salinas concentradas, na faixa de 180 a 270°C, empregando-se sílica gel ou silicato de sódio, como fontes de silício e alumina ou aluminato de sódio, como fontes de alumínio. Ao final da década de 70, alguns laboratórios industriais colocaram-se à procura de uma nova geração de materiais porosos, com a exploração de novas composições estruturais além das já conhecidas. Logo, muitos outros trabalhos foram conduzidos e proporcionaram avanços significativos, gerando novas estruturas com porosidade e características físico-

químicas específicas para diversas aplicações e melhor elucidação do mecanismo da síntese (SILVESTRE, VIEIRA & BARRETO, 2012, p.63; OLIVEIRA, 2011, p.38; GRECCO, 2013, p.131).

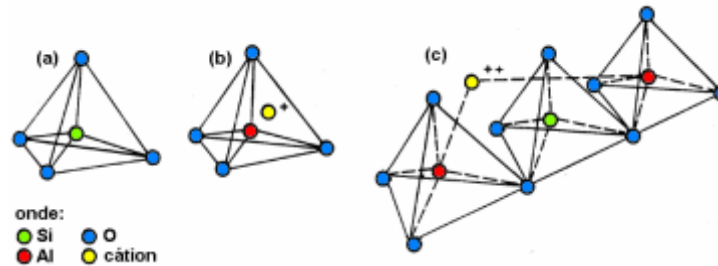
Atualmente, são conhecidos mais de 160 tipos de estruturas diferentes de zeólitas, dos quais 52 são de origem natural. Ainda assim, as sintéticas são as mais comercializadas, devido a presença de impurezas indesejáveis encontradas nas zeólitas naturais e a maior uniformidade de composição química das sintéticas, possibilidade de modelar suas propriedades, de modo a otimizá-las para aplicação específica (GRECO, 2013, p. 131; BRAGA & MORGON, 2007, p. 178).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos (< 4 Å), médios (4 - 6 Å), grandes (6 - 8 Å) ou supergrandes (> 8 Å). Poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (LUNA; SCHUCHARDT, 2001, p. 887).

### 3.1.1 Características estruturais e químicas

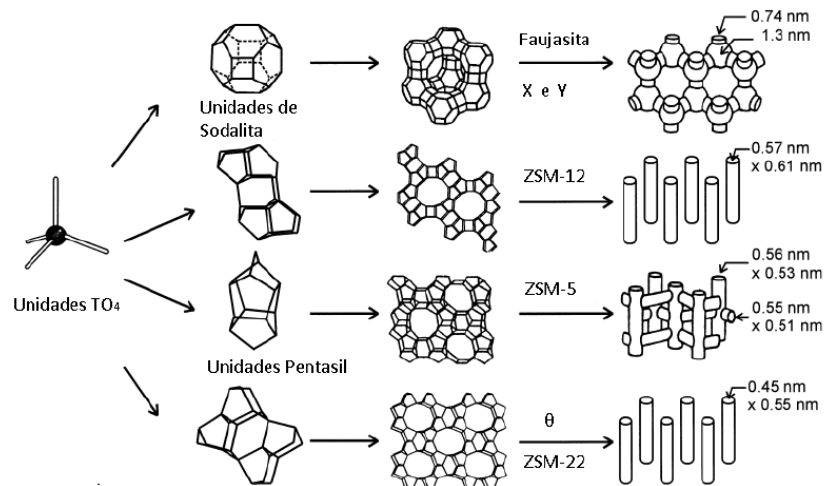
Conforme abordado anteriormente, o encadeamento de unidades  $\text{TO}_4$ ,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ou  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , coordenado pelo átomo de oxigênio em geometria tetraédrica, forma uma rede tridimensional, como mostra a Figura 01. A obtenção dessas estruturas depende de muitas variáveis como concentrações e fonte de alumínio e silício, temperatura, pH, pressão, tempo de nucleação e de crescimento do cristal e presença de aditivos quando necessário (DOS ANJOS et al., 2011, p. 24).

**Figura 1:** Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro do tipo  $TO_4$  com um átomo de Silício no centro e átomos de oxigênio no vértice. (b) Tetraedro com um átomo de Alumínio no centro ligado a um cátion monovalente. (c) Cadeia de três tetraedros contendo silício, alumínio e um cátion divalente para compensação das cargas (LUZ, 1995).



Os tetraedros ( $TO_4$ ) podem se conectar de maneiras diferentes, levando à formação de variadas estruturas, de acordo com as condições físico-químicas e dos reagentes utilizados. Isso dá origem a poliedros mais complexos com poros e cavidades de diferentes diâmetros. Esses poliedros quando encadeados originam as estruturas zeolíticas. Dependendo de como é feito esse encadeamento, diferentes famílias de zeólitas são formadas (Faro, 2011). Algumas estruturas juntamente com os respectivos sistemas microporosos e dimensões, são mostradas abaixo pela Figura 02.

**Figura 2:** Algumas estruturas zeolíticas com seus respectivos sistemas de poros e dimensões. Fonte: (WEITKAMP, 2000, p. 177)

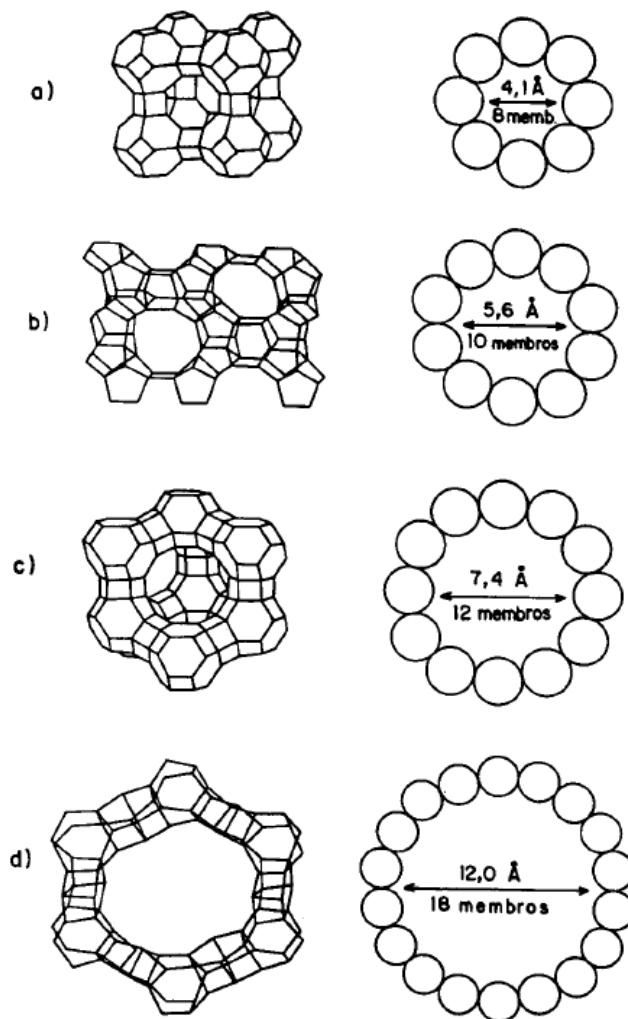


As zeólitas têm relativamente grandes áreas superficiais quando comparadas a outros materiais porosos podendo chegar a  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Essa característica lhes permite acomodar grande número de moléculas, permitindo que elas penetrem na estrutura porosa (KUBIČKA; KIKHTYANIN, 2014, p. 2).



A Figura 03 ilustra o diâmetro dos poros de algumas estruturas zeolíticas sintéticas.

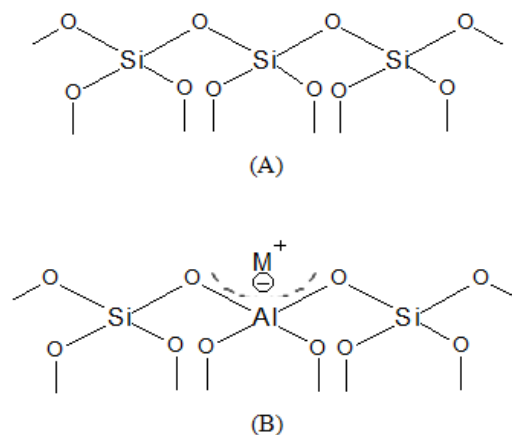
**Figura 3:** Estruturas das zeólitas: a) zeólita A, b) ZSM-5, c) zeólita Y e d) VPI-5 (CORRÉA; WALLAU; SCHUCHARDT, 1996, p. 43).



As aplicações práticas das zeólitas em diversos processos devem-se às suas características estruturais básicas que lhes fornece dois importantes recursos, a porosidade e sua composição química. Um dos aspectos mais importantes está relacionado com a sua estrutura e o fato de sofrerem substituição isomórfica. Esse fenômeno consiste na substituição de átomos de silício por vários outros elementos e origina diferentes sítios ativos como, por exemplo, sítios de troca iônica, quando a substituição se dá por átomos de  $Al^{3+}$  no lugar de  $Si^{4+}$  (ARENDS et al., 1997). Assim, tem-se a geração de uma rede negativamente carregada, que exige balanceamento com elementos de carga positiva  $M^+$ , como mostra a Figura 04. Tal rede pode ser

balanceada pela troca com cátions metálicos, podendo  $M^+$  ser qualquer metal incorporado à estrutura da zeólita por interação eletrostática (SUTILI et al., 2009).

**Figura 4:** Estrutura de uma rede puramente silícica (A), após a substituição isomórfica com  $Al^{3+}$  (B) (PIETRE, 2012, p. 16).



### 3.1.2 Aplicações dos aluminossilicatos de natureza zeolítica

As diversas características dos aluminossilicatos tem despertado o interesse de muitos pesquisadores quanto à aplicação do material em diferentes processos, principalmente devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais (AGUIAR, NOVAES & GUARINO, 2002).

A troca iônica é uma propriedade bastante relevante para as zeólitas devido a desigualdade das cargas elétricas na estrutura cristalina em decorrência da substituição isomórfica dos átomos de silício por alumínio. A carga negativa da estrutura zeolítica precisa ser compensada por um cátion. Nesse caso, o cátion de compensação pode ser um metal e a força de atração do material sobre o ion da estrutura é correspondente à sua carga iônica. Os íons com maior valência são mais fortemente atraídos pelo material (MELO, 2009, p. 11; KUBIČKA; KIKHTYANIN, 2014, p. 2).

Nesse contexto, esses sólidos têm sido extensivamente usados para a remoção de cátions radioativos. Algumas indústrias do Reino Unido têm utilizado zeólitas naturais para tratar águas de lagoas contaminadas com elementos radioativos e, até mesmo no acidente ocorrido em Chernobyl, essas nanoestruturas foram utilizadas para a descontaminação dos rios poluídos com  $^{137}Cs$  e  $^{90}Sr$  (WIDIASTUTI et al., 2008; MISAEELIDES, 2011).

Segundo Camacho, Deng e Parra (2010), outra aplicação que merece destaque é a remoção de urânio (IV) a partir de soluções aquosas. Um estudo realizado através do controle de pH, concentração inicial da solução de  $U^{4+}$  e tempo de contato, verificou-se uma eficiência na remoção do elemento na ordem de 95% quando utilizada com clinoptilolita natural. Deve-se destacar que a grande vantagem da aplicação do material zeolítico, é que sua estrutura não degrada na presença da radiação, sendo possível armazenar e selar o zeólito trocado com o elemento radioativo em um recipiente de aço posteriormente (WIDIASTUTI et al., 2008).

Além do uso das zeólitas no processo de adsorção, diversas outras aplicações são encontradas na literatura. Bernardi, Paiva & Monte (2007), afirmam que a capacidade de trocar cátions, a elevada capacidade de retenção de água livre nos canais e a habilidade de captura de íons, tornam essas estruturas interessantes na agricultura, podendo otimizar processos e melhorar as condições de cultivo. Os autores também afirmam que as zeólitas podem atuar na melhoria das condições do solo, favorecendo a redução da perda de nitrogênio. Segundo eles, a zeólita pode ser aplicada na superfície do solo em combinação com a uréia, atuando na retenção dos íons amônio, através da troca catiônica. De acordo com os experimentos dos mesmos, a adição de 25% e 100% de zeólita estilbita reduziram as perdas em 20% e 16%, respectivamente.

Outra aplicação bastante importante das zeólitas encontrada na literatura é seu uso como catalisador. Zeólitas são catalisadores eficientes devido a seus canais e suas cavidades que possuem dimensões moleculares, permitindo o acesso de moléculas aos seus centros ativos (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989, p. 285). Outra característica interessante é que a acidez da zeólita se encontra no seu interior, logo, seu manuseio é muito mais fácil e seguro do que o ácido sulfúrico, por exemplo, que é um líquido altamente corrosivo. Além disso, alguns tipos de zeólita possuem acidez 10 milhões de vezes maior do que o ácido sulfúrico concentrado (AFONSO et al., 2004).

A aplicação das zeólitas em processos de adsorção para a purificação ou separação de substâncias, como no caso da purificação de gases industriais ou separação de parafinas lineares e ramificadas também tem se mostrado extremamente eficaz. Zeólitas são capazes de absorver pequenas moléculas polares, como  $H_2O$ , podendo ser aplicadas como agentes de secagem altamente eficientes (DE OLIVEIRA, 2003).

A partir desses estudos é possível constatar que as zeólitas em geral oferecem uma vasta gama de propriedades úteis que podem ser ajustadas às necessidades particulares de uma grande variedade de aplicações.

### 3.1.3 Zeólita Beta

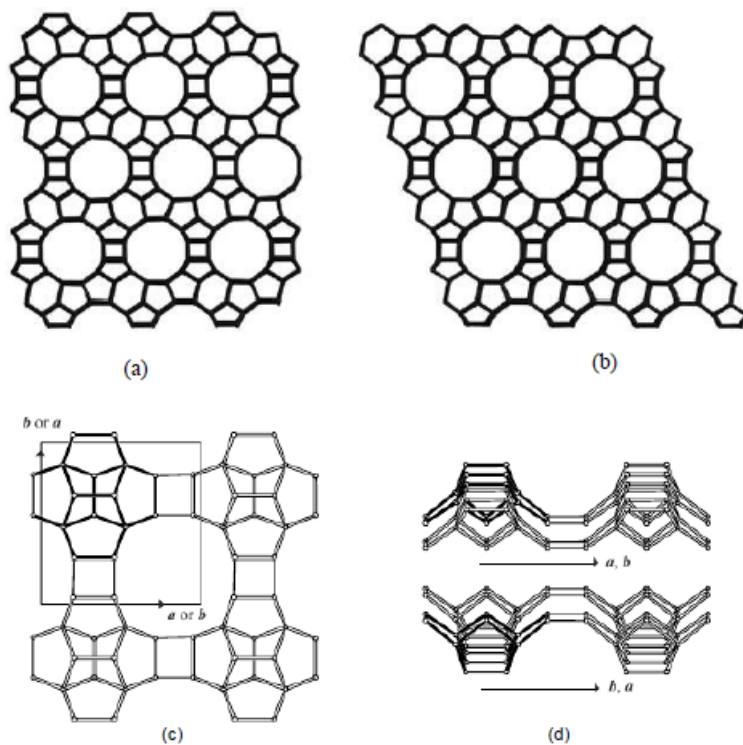
Em 1967, Wadlinger, Kerr e Rosinski (1975) deram um importante estímulo às pesquisas sobre produção de zeólitas ao sintetizarem e patentearem pela primeira vez a zeólita Beta utilizando o cátion tetraetilamônio ( $\text{TEA}^+$ ) como direcionador estrutural orgânico (FRANCO, 2013, p. 38). Entretanto, devido sua complexidade, a estrutura da mesma só foi definida no ano de 1988 (BÁRCIA, SILVA & ROODRIGUES, 2005, p. 146; FRANCO, 2013, p. 38).

A zeólita beta é um aluminossilicato cristalino que possui uma rede tridimensional e apresenta cela unitária formada por 64 T (tetraedros) e pode ser representada pela fórmula típica  $\text{Na}_n [\text{Al}_n \text{Si}_{64-n} \text{O}_{128}]$ , onde  $0,1 < n < 7$  (MEIER e OLSON, 1992 apud CABRAL, 2008, p. 52). É caracterizada por microporos grandes e acessíveis, alta quantidade de sílica, elevada acidez, grande capacidade de adsorção, alta área superficial, estabilidade térmica e hidrotérmica e estabilidade ao tratamento ácido (YILMAZ et al., 2013, p. 2580; FRANCO, 2013, p. 38; CABRAL, 2008, p. 52). Ela possui dois tipos de anéis de aproximadamente 12 membros, com diâmetros de poros de  $0,76 \times 0,64$  nm, nas direções dos eixos a e b e  $0,55 \times 0,55$  nm, no canal paralelo ao eixo c, diâmetros esses semelhantes a outras peneiras moleculares de poros largos (MINTOVA et al., 2006, p. 237).

O maior diâmetro de seus poros lhe permite superar uma das principais limitações da maioria das zeólitas naturais, que é a dificuldade na difusão de cátions metálicos pelo interior dos canais e das cavidades até os sítios ativos internos para a execução da troca iônica.

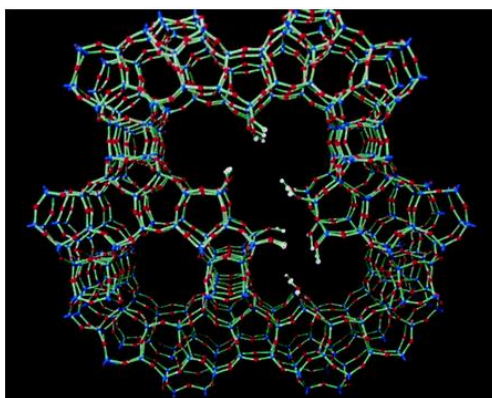
A Figura 05 ilustra os diferentes polimorfos da zeólita Beta, polimorfo tetragonal e polimorfo monocíclico, e representa também as unidades de construção periódicas da Beta nos eixos a, b e c.

**Figura 5:** Ilustração esquemática das estruturas polimórficas (a) A (tetragonal) e (b) B (monoclínica) e Ilustração esquemática das unidades de construção periódicas da zeólita beta: (c) ao longo do eixo c e (d) ao longo do eixo b (visão superior); ao longo do eixo a (visão inferior) (CARVALHO, 2012, p. 44).



É apresentada na Figura 06 uma perspectiva tridimensional dos defeitos que podem ser formados na estrutura zeolítica devido ao intercrescimento de diferentes polimorfos na zeólita Beta.

**Figura 6:** Estrutura Beta pelo intercrescimento dos polimorfos A e B (WRIGHT et al., 2005, p. 495).



Esses defeitos de empilhamento dos polimorfos podem ocorrer na estrutura, porém, isso não diminui a capacidade de adsorção da zeólita Beta, uma vez que não ocorre bloqueio dos poros graças à interconectividade dos mesmos, de maneira que há então apenas uma alteração na sua tortuosidade. Essa estrutura é conhecida por ter sítios ácidos de Bronsted nos microporos e sobre a superfície externa, e sítios ácidos de Lewis predominantemente na superfície interna devido a tais defeitos locais, resultantes do intercrescimento simultâneo dos dois polimorfos (CHOI; KO, 2001, p. 1177; WRIGHT et al., 2005, p. 494).

Segundo Enzweiler, Coutinho & Schwaab (2014, p. 3285) essas características é que tornam a Beta propícia para a utilização como catalisador em diversas reações de adsorção como para separação de compostos, conversão de metanol a hidrocarbonetos, craqueamento catalítico, dentre outras.

Nesse contexto, Oliveira (2017) investigou a capacidade de remoção dos metais chumbo e zinco pelas zeólitas Beta e pelos derivados do precursor lamelar PREFER: a zeólita Ferrierita e o PREFER parcialmente esfoliado. Os resultados demonstram que os três sólidos estudados são promissores na adsorção dos cátions metálicos, entretanto, a zeólita Beta mostrou-se mais eficaz com um grau de adsorção variando entre 65-70% para os íons de  $Pb^{2+}$  e 59-62 % para os íons  $Zn^{2+}$ , enquanto os sólidos ferrierita e PREFER parcialmente esfoliado apresentaram 67,8% e 73,6% para íons  $Pb^{2+}$ , 34,4% e 30-35% para íons  $Zn^{2+}$ , respectivamente. O melhor desempenho da zeólita Beta pode ser explicado devido a maior área superficial externa do material e ao elevado teor de Al em sua estrutura que parece governar o processo, promovendo mais sítios de adsorção.

Diante desse contexto, a zeólita Beta se torna promissora no estudo de remediação ambiental por adsorção de troca iônica de metais pesados. Dessa forma, estudos mais completos com esse material se torna imprescindível para um melhor entendimento de suas propriedades e aplicações industriais futuras.

### 3.2 METAIS PESADOS

Classificam-se como metais pesados, os elementos que possuem massa específica superior a valores que variam entre 3,5 e 7 g.cm<sup>3</sup> e número atômico maior que 20 (ALVER et al., 2012). Representam um número significativo de 61 elementos até o momento e é um grupo importante de contaminantes que afetam, principalmente, águas subterrâneas. (OLIVEIRA, 2011, p. 8).

Ferro, níquel, zinco, cromo, cobre, cobalto, manganês, chumbo, cádmio e mercúrio, são exemplos. Todos eles possuem aplicações na indústria moderna e podem ser um subproduto na mineração (BOTKIN, 2011). Esses metais quando em contato com o meio ambiente, podem apresentar efeitos fisiológicos tóxicos, podendo armazenar-se em tecidos adiposos nos seres vivos. E, embora alguns sejam essenciais para certos processos metabólicos, quando ingeridos em excesso, podem acumular-se ao longo do tempo, levando o ser vivo a óbito (NEVES, 1980).

Por não serem compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes, esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. Como em geral, não são metabolizados pelos organismos, uma vez lançado num corpo hídrico, ao atingirem águas de um estuário sofrem efeito cumulativo progressivo na cadeia alimentar, tendo sua concentração ampliada nos tecidos (RUPP, 1996).

### 3.2.1 Zinco

O zinco (Zn) é o primeiro elemento do grupo II B da tabela periódica, possui número atômico 30, massa atômica 65,38 g, densidade 7,14 g.cm<sup>-3</sup> e valência 2<sup>+</sup>. O elemento e seus compostos são encontrados na crosta terrestre e estão presentes na maioria das rochas, certos minerais e alguns sedimentos (BRANCO, 1987).

A utilização do zinco em diversas ramificações da indústria ocorre, principalmente, devido as suas características químicas e metalúrgicas. O uso mais comum do zinco é no revestimento de ferro e outros metais para prevenir a corrosão, sendo também misturado com outros metais para formar ligas (latão e bronze) (OLIVEIRA, 2011, p. 13). Os compostos do zinco são geralmente utilizados na produção de tintas, cerâmicas, entre outros produtos. Nas águas, o zinco ocorre principalmente no estado de oxidação 2<sup>+</sup> e dissolve-se em ácidos para formar o cátion hidratado Zn (II), em bases fortes formam-se ânions de zincato (provavelmente Zn (OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (USEPA,1980).

O zinco dissolvido pode ocorrer como íon livre hidratado ou como complexo dissolvido e compostos com diferentes graus de estabilidade. O zinco suspenso pode ser dissolvido com mudanças nas condições das águas (ex., pH, potencial redox e especiação da solução) ou pode ser adsorvido pela matéria orgânica em suspensão. Geralmente, em valores baixos de pH, o zinco permanece como íon livre. Este íon tende

a ser adsorvido e transportado por sólidos suspensos em águas não contaminadas (OLIVEIRA, 2011, p. 13). Em águas contaminadas onde a concentração de zinco é alta, a remoção do metal por precipitação do hidróxido é possível, particularmente quando o pH é maior que 8,0 (USEPA, 1980). Em ambiente aeróbico e na presença de íons sulfeto, a precipitação de sulfeto de zinco limita a mobilidade do metal.

A ingestão aguda de altas doses pode provocar cólicas estomacais, náuseas e vômitos. A ingestão de altas doses por vários meses pode causar anemia, danos ao pâncreas e diminuição do colesterol HDL.

### 3.2.2 Cobre

O cobre é um elemento químico de símbolo Cu, número atômico 29, massa atômica 63,54 g, densidade 8,89 g.cm<sup>-3</sup> e sua valência pode variar entre 1<sup>+</sup> e 2<sup>+</sup>. Está localizado no quarto período da tabela periódica, na família IB. Apresenta vasta aplicação industrial como manufatura de fio e condutores, galvanoplastia, baterias, tintas antiincrustantes, eletrodos, etc., devido as suas distintas propriedades como dureza, alta condutividade elétrica e toxicidade determinam seu amplo uso fazendo dele um dos metais mais importantes industrialmente. (STOKINGER, 1981).

Ocorre naturalmente na crosta terrestre e é constituinte de uma enorme variedade de minérios. Geralmente, está presente em pequenas quantidades nas águas, podendo ser encontrado sob forma de cloretos, sulfatos e nitratos solúveis, bem como carbonatos, hidróxidos, óxidos e sulfetos insolúveis (GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, 1984).

O cobre encontra-se nos organismos vivos e sua presença é necessária para a formação e desenvolvimento das células do sangue. As necessidades diárias de cobre para um adulto são estimadas em 2 mg.kg<sup>-1</sup>, porém a elevadas concentrações ou ingestão prolongada, o metal pode apresentar-se tóxico bloqueando os grupos sulfidrilos das proteínas dos tecidos. Ainda pode causar danos ao fígado e rins, anemia, aumento da pressão sanguínea e da frequência cardíaca (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

O fato do íon cobre (II) hidrolisar em concentração 1,00 mM, e em pH acima de 5, facilita sua remoção em ambientes aquosos.



### 3.2.3 Cádmio

O cádmio (Cd) é um elemento químico localizado no quinto período da tabela periódica, de número atômico 48, massa 112,41 g, densidade 8,65 g.cm<sup>3</sup>, valência 2+ e pertencente ao grupo II B. É encontrado na natureza em sua forma inorgânica, já que dificilmente forma compostos orgânicos estáveis. Apresenta alto potencial tóxico e nenhuma qualidade conhecida que o torne benéfico ou essencial aos processos vitais da natureza (GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, 1984).

Entre suas aplicações pode-se destacar: agente estabilizador para cloreto de polivinila, pigmentos para plásticos e vidros, baterias níquel-cádmio, ligas metálicas, etc.

Ao ser absorvido pelo organismo, penetra na corrente sanguínea, concentrando-se mais especificamente no plasma, até alcançar os glóbulos vermelhos do sangue. Posteriormente, se dirige para os rins e fígado. Sua toxicidade pode causar edemas e lesões permanentes ou fatais nos pulmões. Envenenamento por comidas e bebidas contidas em recipientes revestidos por cádmio, provocam anemia, destruição dos testículos, efeitos carcinogênicos, teratogênicos e danos renais. O cátion Cd<sup>2+</sup> a uma concentração de 1,00 mM, começa a hidrolisar em pH acima de 8, portanto, precipita geralmente em soluções básicas (GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, 1984).

### 3.2.4 Contaminação por metal pesado

O desenvolvimento das atividades humanas tem contribuído significativamente para a contaminação do meio ambiente. A atividade industrial desempenha papel importante nesse cenário com o despejo de efluentes contendo inúmeros contaminantes. A composição química dos efluentes líquidos industriais é bastante complexa contendo compostos orgânicos e inorgânicos. Entre os principais contaminantes inorgânicos presentes em efluentes industriais, se destacam os metais pesados. A presença desses compostos no ambiente é bastante preocupante, uma vez que não podem ser destruídos e ainda apresentam a característica de serem bioacumulativos. Podem se acumular nos tecidos ósseo e gorduroso, deslocando minerais essenciais para a circulação, gerando inúmeras doenças, problemas fisiológicos e um quadro clínico próprio (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002, p. 1145).

Os metais pesados quando presentes em organismos vivos podem exercer uma atividade imunossupressora; podem competir em locais de fixação de co-fatores de atividades enzimáticas; podem inibir enzimas vitais como as de fosforilação oxidativa e podem alterar estruturas celulares, principalmente na faixa lipoprotéica de membranas.

Um fato ainda mais relevante é que esses metais não podem ser degradados ou destruídos, logo os tratamentos biológicos de efluentes atuais são ineficazes. Sendo assim, efluentes contendo tais metais não devem ser descartados na rede pública para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico.

Segundo Aguiar, Novaes e Guarino (2002) as principais fontes de poluição são provenientes dos efluentes industriais, como instalações de galvanização, operações de mineração e curtumes, da atividade agrícola e descarte de resíduos.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, em 13 de maio de 2011, publicou a Resolução nº 430, que complementa e altera a Resolução nº 357 de 2005 e estabelece as condições e padrões para lançamentos de efluentes. A Tabela 01 apresenta os parâmetros inorgânicos com alguns metais pesados listados.

**Tabela 1:** Valores máximos de concentrações de contaminantes nos efluentes segundo a Resolução CONAMA nº430/2011 para os metais estudados.

<b>Parâmetros inorgânicos</b>	<b>Valores máximos</b>
Cádmio	0,2 mg.L <sup>-1</sup>
Chumbo	0,5 mg.L <sup>-1</sup>
Cobre	1,0 mg.L <sup>-1</sup>
Níquel	2,0 mg.L <sup>-1</sup>
Zinco	5,0 mg.L <sup>-1</sup>

**Fonte:** CONAMA, 2011.

Muitos são os processos para a remoção de cátions de metais pesados dissolvidos em soluções, como a troca iônica, fitoextração, ultrafiltração, osmose reversa, eletrodialise, adsorção em carvão ativado, extração com solventes, etc. Dentre todas as opções atualmente disponíveis, a utilização de zeólitas vem sendo consideravelmente atrativa devido à sua elevada capacidade de troca iônica ser de aplicação relativamente simples, além do fato de zeólitas possuírem uma apreciável capacidade de adsorção, tanto em processos de purificação quanto de separação. Além do baixo custo para síntese e aplicação dessas nanoestruturas, pois elas podem ser

facilmente separadas e recuperadas por filtração, com posterior regeneração para reutilização sob vários ciclos. Isso certamente permitirá novas perspectivas de remediação ambiental, com implementação industrial, minimizando os impactos ao meio ambiente, poderá despertar o interesse das indústrias. (BLANCHARD; MAUNAYE; MARTIN, 1984).

### 3.3 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

A interação entre metal e adsorvato pode ser afetada por alguns parâmetros como o tempo de contato, potencial hidrogeniônico (pH) e dosagem do adsorvato. Neste tópico, os mesmos serão discutidos, ressaltando seus positivos e negativos, de acordo com as literaturas estudadas.

Vale ressaltar que são escassos os trabalhos referentes à utilização do sólido beta no processo adsorção de metais. Isso dificulta o levantamento bibliográfico e faz-se necessário o estudo de outros sólidos como base teórica.

#### 3.3.1 Tempo de contato

O tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato é um parâmetro fundamental no processo de adsorção. Em linhas gerais, essa variável determina o tempo necessário para se atingir o patamar máximo de adsorção. Assim, muitos estudos têm sido feitos a fim determinar o tempo de contato ideal. No geral, o que se observa é que a partir de determinado ponto, a adsorção é constante, pois os sítios ativos se tornam saturados.

Javadian e Taghavi (2014) avaliaram a capacidade de adsorção do compósito (PPi/SH-Beta/MCM-41) na remoção dos íons Hg (II) com a variação do tempo de contato. Verificou-se que a eficiência da remoção aumentou até 10 minutos, quando se obteve praticamente 99% de remoção. Isso ocorreu devido ao aumento da interação efetiva entre adsorvato funcionalizado e o adsorvente, em valores de pH previamente estabelecidos. Entretanto, após 10 minutos a taxa de remoção se tornou constante, tendo em vista a possível saturação dos sítios de adsorção.

Jamil et al. (2010) analisaram o desempenho das zeólitas sintéticas A e X, na remoção de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco contidos em soluções aquosas. O

equilíbrio foi alcançado com 30 minutos e a remoção manteve-se constante com eficiência 98%. Apesar dos poros da zeólita X serem maiores que os poros da zeólita A, ambas apresentaram valores altos e semelhantes de remoção devido à propriedade de troca iônica, fator predominante na determinação da eficiência, conforme detectado pelos autores através do levantamento de isotermas de adsorção.

A capacidade de remoção dos metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pela escolécita foi investigado por Sequeto, (2010). Foram avaliados os períodos de 3, 9 e 24 horas de contato do adsorvente com a solução contaminada. Os resultados obtidos apontam que a remoção chegou a 100% nos metais  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , em todas as variações de pH. Já em relação ao  $\text{Pb}^{2+}$ , conforme o tempo passou, houve um decréscimo na adsorção, caindo de 99,5% para 97% em pH 3. Os resultados indicaram que o tempo ótimo para adsorção, nas condições apresentadas, é de 3 horas.

Os estudos demonstram que a taxa de remoção é proporcional ao tempo de contato, até ser atingido o equilíbrio.

### 3.3.2 Efeito do pH inicial da solução

O pH é um dos parâmetros mais importantes que afetam a capacidade de adsorção de espécies em solução. Variações nos valores de pH podem interferir na carga superficial do adsorvente bem como na especiação do adsorvato. Resumidamente, baixos valores de pH conduzem a uma excessiva protonação da solução ( $\text{H}^+$ ) que competem com os cátions metálicos. Em contrapartida, elevados valores de pH podem conduzir a uma precipitação dos hidróxidos metálicos ou levar à formação de espécies que não sejam facilmente adsorvidas (AGUIAR et al., 2002).

Além disso, o pH determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato. De modo geral, ambos devem possuir cargas opostas para que ocorra uma maior interação eletrostática entre elas, já que cargas iguais resultam numa repulsão entre ambos (PINO, 2005, p. 72).

Nesse contexto, a estrutura zeolítica modernita foi estudada por Huang & Hao (1989) quanto a sua influência da variação do pH da solução. Os resultados indicaram que em meio ácido ocorria a dissolução do alumínio e em pH acima de 9,0 ocorria a dissolução do silício. Posteriormente, foi verificado o pH ideal para a adsorção dentro da faixa 4-7. Os metais analisados foram:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , na concentração

inicial de  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Como resultados, foram obtidas as médias na de remoção 85, 83, 60 e 35% para o Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente, em pH 4.

Uma zeólita natural originária do Chile, composta majoritariamente por clinoptinólita, foi estudada por Taffarel e Rubio (2009) quanto à eficiência na remoção de íons de manganês de solução aquosa. Uma melhora da capacidade adsorptiva da zeólita foi notada aumentando-se o pH de 4 a 6, devido à atração eletrostática entre as cargas positivas do metal e negativas do sólido. Em pH mais elevado, notou-se a diminuição da eficiência de adsorção pois a alta concentração de íons hidroxila implicou na formação de precipitados Mn(OH)<sub>2</sub>.

Camacho et al. (2010) estudou a influência do pH na adsorção de urânio em soluções aquosas com zeólita natural clinoptilólita. O estudo do pH se baseou na preparação de 100 mL de solução de urânio 10mg.L<sup>-1</sup> misturados a 1g de clinoptilólita. Em pH abaixo de 3, a adsorção é suscetível às espécies UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, entretanto, devido ao meio ser fortemente ácido, a adsorção dessas entidades são inibidas pela competição com os íons H<sup>+</sup> do meio. Por outro lado, a adsorção dos íons aumentou no intervalo de pH 3 a 6, valor no qual foi observado o máximo de remoção. Isso se deve ao fato de que nessa faixa, os íons uranila são hidrolisados, gerando cátions na forma UO<sub>2</sub>(OH)<sup>n+</sup>, sendo  $1 < n < 7$ , que são facilmente adsorvidos pelo sólido.

Coruh (2008) estudou a remoção de íons Zn<sup>2+</sup> com a zeólita natural clinoptilólita variando os valores de pH entre 4 e 8. Os resultados demonstram que a eficiência de remoção de íons de zinco pelo sólido clinoptilólite natural permaneceu quase inalterada quando o pH inicial da solução sofreu aumento de 4 para 7. Acima de pH 7, a eficiência de remoção teve uma tendência a aumentar e atingir o valor mais alto em pH 8.

Conforme mostram os estudos, o pH influencia diretamente a adsorção pois interfere no grau de ionização das espécies envolvidas e nas propriedades da superfície do material adsorvente, o que impacta na extensão de precipitação dos metais, no tipo de complexos que podem ser formados entre os metais da solução e outros ligantes e conseqüentemente, na seletividade do adsorvente para os cátions metálicos.

### 3.3.3 Dosagem do adsorvato (concentração dos íons metálicos)

A concentração inicial da fase líquida afeta significativamente o processo de adsorção. Parâmetros como o tipo de metal e o meio líquido, a presença de cátions concorrentes, a disponibilidade dos grupos funcionais na superfície do adsorvente e a capacidade desses grupos para unir íons metálicos podem ter impactos significativos no processo. Na maioria dos casos, o aumento da concentração inicial de adsorvato resulta em um aumento na quantidade do material adsorvido por unidade de massa de adsorvente, até atingir um patamar máximo e uma diminuição da eficiência total de remoção (CORUH e ERGUM, 2009; WU et al., 2008).

No caso de baixas concentrações iniciais da fase líquida, sua proporção será baixa em relação ao adsorvente e, portanto não terá impacto sobre o fenômeno da adsorção (GUPTA, BHATTACHARYYA, 2008). O aumento da concentração inicial significa maior disponibilidade de adsorvato e, conseqüentemente, mais material poderá ser adsorvido. No entanto, o material adsorvente é submetido a um maior número de espécies a serem adsorvidos, que preencherão gradualmente os sítios até atingir a saturação dos mesmos (DOULA, DIMIRKOU, 2008).

Vários estudos tem documentado o efeito da concentração inicial na adsorção de metais. Javadian et al. (2014), por exemplo, investigou a remoção de  $Hg^{2+}$  com o compósito PPI/SH-Beta/MCM-41H, verificando que o aumento da concentração de íons  $Hg^{2+}$  (100 - 400mg.L<sup>-1</sup>) resultou em um menor desempenho do processo. O que pode ser devido à diminuição entre as interações efetivas dos sítios ativos do adsorvente e o metal. Os resultados indicam que a menor remoção foi de 87%, obtida empregando-se a solução iônica em 400 mg.L<sup>-1</sup>. Em contrapartida, ao diminuir a concentração da solução em 100 mg.L<sup>-1</sup>, removeu-se aproximadamente 100%.

Kim et al. (2013) estudaram o efeito do aumento da concentração de chumbo, empregando-se 0,1g da zeólita modificada com ferro em 100 mL de solução durante 140 minutos, a 35°C e pH = 4. O valor de 99,2% de Pb (II) na concentração 100 mg.L<sup>-1</sup> foi removido pela zeólita combinada (99,2 mg/g). Ao empregar-se a maior concentração do metal (1000 mg.L<sup>-1</sup>), houve uma diminuição na remoção (86%) sugerindo que a capacidade adsortiva máxima da Z-FZV foi alcançada para menores concentrações do adsorvato.

Pandey et al. (2005) avaliaram a remoção de íons  $Pb^{2+}$  utilizando a zeólita sintética NaX. Os resultados indicam que o aumento da concentração de  $Pb^{2+}$  de 10  $mg.L^{-1}$  a 20  $mg.L^{-1}$  resultou numa maior remoção da espécie metálica. Esse aumento inicial da concentração levou a uma maior disponibilidade do íon, favorecendo a adsorção. Em contrapartida, ao elevar a concentração para 30  $mg.L^{-1}$  a adsorção diminuiu, uma vez que os sítios ativos disponíveis no material não foram suficientes para acomodar todos os cátions metálicos.

A zeólita natural clinoptinolita teve sua capacidade de remoção de  $Ag^+$  avaliada por Akgül et al. (2006). Foi observado que variando-se a concentração das soluções de íons de prata de 10 a 160  $mg.L^{-1}$ , a capacidade de adsorção sofreu um aumento até a concentração de 120  $mg.L^{-1}$  do metal, mantendo-se praticamente constante após esse valor, devido à saturação dos sítios ativos da zeólita.

No geral, os estudos demonstram que o aumento da concentração inicial de íons metálicos leva a um aumento na eficiência de remoção, devido a uma maior disponibilidade dessas espécies para sofrer adsorção. Porém, grandes aumentos na concentração do soluto resultam na saturação dos sítios ativos, impedindo a continuação do processo de adsorção.

### 3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção é de extrema importância quando se deseja avaliar a eficiência de adsorventes porosos para serem utilizados em soluções aquosas contaminadas (CIOLA, 1981). É expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo (VIDAL et al., 2012). Pode explicar o mecanismo de transferência de massa de um ou mais componentes contidos numa solução para o interior dos poros da fase sólida, permitindo expressar a influência das propriedades superficiais desse material nos resultados de sorção, otimizar as vias de mecanismo e determinar a capacidade do mesmo (Thompson, 2001).

Segundo Largitte e Pasquier (2016), o processo de adsorção pode ser governado por três processos. Primeiramente, ocorre a transferência de massa do adsorvato para a superfície externa do adsorvente, seguido pela difusão interna do adsorvente nos locais de sorção e por último, a sorção. Assim, alguns modelos sugerem que a sorção é o que limita a taxa no processo de adsorção, outros supõem que quem o faz é a difusão. Logo, a adaptação aos modelos permite a elucidação do mecanismo de adsorção.

Vários modelos cinéticos têm sido utilizados nos processos de adsorção em fase aquosa. Contudo, as equações pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, tem sido amplamente aplicados para descrever matematicamente o mecanismo cinético desse processo (TRAN et al., 2017).

#### 3.4.1 Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi a primeira equação utilizada para a adsorção de líquidos em sólidos baseada na capacidade do sólido. Pode ser expressa corretamente, na forma não linear (Eq. 01) e linear (Eq. 02) (Lagergren, 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{Eq. 01}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{Eq. 02}$$

Onde,  $K_1$  é a taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_t$  quantidade do adsorvato por massa de adsorvente no instante  $t$  (min) e  $q_e$  quantidade do adsorvato por massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem baseia-se em cinco pressupostos:

- A sorção só ocorre em sítios localizados e não envolve interação entre as espécies sorvidas;
- A energia de adsorção não depende da cobertura da superfície;
- A adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de adsorventes na superfície adsorvente;
- A concentração do metal é considerada constante;

Dessa forma, assume-se que a taxa da mudança da adsorção do adsorvato em função do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e na quantidade de adsorção do sólido com o tempo.

#### 3.4.2 Pseudo-segunda ordem

A equação pseudo-segunda ordem pode ser expressa corretamente, na forma não linear e linear, respectivamente:

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad \text{Eq.03}$$



$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. 04}$$

Onde,  $K_2$  é a taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_t$  quantidade do adsorvato por massa de adsorvente no instante  $t$  (min) e  $q_e$  quantidade do adsorvato por massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Os pressupostos são quase iguais aos do modelo de pseudo-primeira ordem e a elaboração da reta plot  $t/q_t$  versus  $t$  nos permite determinar os valores de  $q_e$  e  $K_2$  a partir do coeficiente angular e linear, respectivamente. Coeficientes de correlação próximos a 1 além da concordância entre os valores teóricos e experimentais de  $q_e$  indicam que o processo de adsorção é limitado pela interação química entre os íons metálicos e os sítios ativos do adsorvente, em outras palavras, a troca iônica é quem governa o processo. Geralmente, zeólitas e aluminossilicatos em geral seguem este mecanismo e os gráficos apresentam uma rápida e predominante adsorção seguida por uma segunda mais lenta e insignificante adsorção.

### 3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Isotermas de adsorção são curvas que descrevem o fenômeno que rege a retenção ou mobilidade de espécies em fase aquosa para uma fase sólida (Limousin e Allen, 2007 e 2004). Isto ocorre até que o equilíbrio seja alcançado, ou seja, a adsorção ocorre até que a concentração do soluto na fase líquida permaneça constante (Nascimento et al., 2014). São descritas pela relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluido e a concentração nas partículas adsorventes numa mesma temperatura. Logo, são diagramas que demonstram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a concentração da fase líquida. Estas podem ser obtidas variando-se as concentrações iniciais ( $C_0$ ) do adsorvato, com a determinação da concentração quando o equilíbrio é atingido ( $C_e$ ) e determinação da capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ ). Assim, pode-se obter um gráfico de  $q$  em relação a  $C_e$ . As curvas obtidas podem apresentar-se de várias formas, fornecendo importantes informações sobre o mecanismo de adsorção.

Desse modo, muitas isotermas foram propostas, tais como Freundlich e Langmuir, mais comumente usada por fornecerem informações como a capacidade máxima adsorção do material e de descreverem o comportamento dos dados

experimentais (LIMA et al., 2012; MELO, 2013; NASCIMENTO et al., 2012; SOUSA NETO et al., 2013; RAULINO, 2011; VIDAL et al., 2012).

### 3.5.1 Isoterma de Langmuir

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela equação não linear:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e} \quad \text{Eq. 05}$$

Onde,  $Q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) no equilíbrio,  $Q_m$  é constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de Langmuir que dá capacidade de adsorção teórica na monocamada ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $C_e$  concentração do soluto no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

A isoterma de Langmuir sugere que a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogênea e não existe interação entre as moléculas adsorvidas (LANGMUIR, 1916).

É expressa na forma linear:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad \text{Eq. 06}$$

As características essenciais de Langmuir podem também ser expressa por um número adimensional, fator de separação ou parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ). Esse fator possibilita avaliar a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{1 + Q_m \cdot K_L} \quad \text{Eq. 07}$$

Quando  $0 < R_L < 1$ , assume-se que a adsorção é favorável, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida. Em situações onde  $R_L > 1$ , a adsorção não é favorável, o soluto prefere a fase líquida à sólida. Por fim, quando  $R_L = 1$  corresponde a uma isoterma linear, o que indica que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não apresentando uma capacidade máxima de adsorção (ERDOGAN et al., 2005).

### 3.5.2 Isoterma Freundlich

É representada por uma equação empírica que pode ser aplicada a isotermas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamadas. Essa isoterma foi uma das primeiras a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996).

O modelo admite que a energia de adsorção decresce logarithmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato. (FREUNDLICH, 1906 apud FEBRIANTO, 2009).

A equação pode ser descrita na forma não linear como:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 08}$$

Onde,  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $n$  é um parâmetro empírico. Valores de  $n$  na faixa  $1 < n < 10$  indicam que a adsorção é favorável.

Essa equação pode ser descrita na forma linear:

$$\log q_e = n \log C_e + \log K_F \quad \text{Eq. 09}$$

Valores  $1/n < 1$  indicam que há uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente,  $1/n = 1$  indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção e  $1/n > 1$ , o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001).

Assim, um melhor ajuste dos dados experimentais por essa isoterma, sugere que o processo de adsorção ocorre em multicamadas, os sítios de sorção são energeticamente heterogêneos e há interação entre as moléculas sorvidas.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA NANOESTRUTURA

A zeólita Beta foi utilizada como sólido adsorvente e teve sua eficiência avaliada na remoção dos metais pesados zinco, cobre e cádmio em soluções aquosas.

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Materiais e Eletroquímica do Instituto de Ciências Exatas (ICEEx), pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal Fluminense (UFF) e no Laboratório de Solos da Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR), pertencente à mesma universidade.

A quantificação dos íons metálicos  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  foi feita por Espectrometria de Absorção Atômica, na EEIMVR da UFF.

As análises de Difração-X e MEV-EDS foram realizadas no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) no Departamento de Física, na Universidade Federal do Espírito Santo.

#### 4.1.1 Síntese da nanoestrutura

Duas zeólitas Betas foram sintetizadas com diferentes teores de Alumínio com a finalidade de investigar a influência desse elemento na estrutura. As sínteses foram realizadas a partir da adição de 0,19 g de Hidróxido de sódio (NaOH), 0,76 g ou 0,60 g de Aluminato de sódio ( $NaAlO_2$ ), em 36,50 mL de Hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) 20%, a fim de se obter razão Si/Al diferentes.

As misturas contendo os diferentes teores de Al foram agitadas mecanicamente durante 10 minutos. Em seguida, adicionou-se lentamente aos sistemas, 23 mL de Tetraetilortossilicato (TEOS) (1gota a cada 2 segundos em média), com agitação constante. Os géis foram obtidos com razão molar de  $SiO_2/Al_2O_3/Na_2O/TEAOH/H_2O$  de 1/30/1,5/11/353, e razão teórica Si/Al  $\cong 60$  e Si/Al  $\cong 44$ .

Posteriormente, os géis passaram por agitação mecânica à temperatura ambiente por 4 horas e conduzidos para autoclaves de aço inox revestidas de teflon e devidamente selada, seguido por tratamento hidrotérmico em estufa, a 140°C por 48 horas. Os sólidos foram isolados através de filtração e lavagem com água destilada abundante, seguida

por secagem em dessecador. Após secos, os sólidos foram calcinados a 560°C (1°C/minuto) em atmosfera de N<sub>2</sub>, trocando-se por O<sub>2</sub> ao alcançar 560°C e mantendo-se por mais 3 h. A metodologia utilizada para as sínteses das zeólitas Beta foi fundamentada no estudo de Zhang et al. (2010). As amostras serão codificadas em função de sua razão molar de gel: Beta 44 e Beta 60, respectivamente.

#### 4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

O método de difração de raios-x (DRX) é uma técnica de grande importância para análise estrutural. Esta técnica foi aplicada com a finalidade de caracterizar a formação da fase da estrutura zeolítica Beta.

As análises de difração de raios-X das amostras pulverizadas foram realizadas em temperatura ambiente, em um difratômetro de raios-X de pós da SHIMADZU, modelo XRD-6000, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com o ângulo de difração ( $2\theta$ ) variado de 10 a 40° em intervalos de 0,02°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

#### 4.1.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução permitindo a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. As imagens de MEV tem uma aparência característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

Possui grande aplicação no estudo de zeólitas e peneiras moleculares, através da caracterização morfológica dessas estruturas. Por meio dessa técnica é possível obter informações como o tamanho de partícula, morfologia dos cristais, formação de cluster e intercrescimento de fases (GIANETTO et al., 2000).

Assim, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico da Shimadzu SS-550, sob alto vácuo, com tensão de aceleração 15 kV. Os espectros de raios-X dispersiva em energia (EDS), para a obtenção de informações sobre a composição elementar local, foram obtidos com uso do módulo Shimadzu SEDX-500 que acompanha o MEV.

## 4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO OS CÁTIOS DE INTERESSE

As soluções aquosa de Zinco, Cádmio e Cobre foram preparadas a partir dos sais de nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de cádmio tetra hidratado ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e nitrato de cobre tri hidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), respectivamente. Os sais foram dissolvidos em água destilada e armazenados em balão volumétrico de 500 mL, formando soluções com diferentes concentrações.

O estudo da capacidade de adsorção dos sólidos foi realizada em função da variação dos parâmetros pH inicial, concentração inicial do metal e tempo de contato.

## 4.3 INFLUÊNCIA DO PH INICIAL

O estudo da influência do pH inicial no processo de adsorção de cátions metálicos pela zeólita Beta (Si/Al=60) foi realizado na faixa de pH entre 3,5 a 5,5 para zinco e cobre e, entre 4,0 a 6,0 para o cádmio. As soluções foram ajustadas com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) com concentração  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . A obtenção dos valores foi realizada com o auxílio do pHmetro de bancada da marca Marte, modelo MB-10.

No experimento de adsorção, 120 mL da solução aquosa do metal com pH inicial ajustado foi adicionada a aproximadamente 50 mg da zeólita, agitando-se a mistura magneticamente por 60 minutos, à temperatura ambiente. Em seguida, foram retiradas alíquotas de 500  $\mu\text{l}$  em triplicata para posterior análise em espectrômetro de absorção atômica. Os valores obtidos encontram-se dentro da faixa de concentração da curva analítica.

## 4.4 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ADSORVATO

A influência da concentração inicial do adsorvato foi avaliada, testando-se os metais em diferentes concentrações, entre 10 e  $80 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Foram preparadas 120 mL das soluções com os cátions metálicos, separadamente e, adicionando-se aproximadamente 50 mg das zeólitas, seguida por agitação magnética durante 60 minutos, à temperatura ambiente, no valor de pH com maior eficiência obtido no estudo anterior. Ao final do experimento, foram retiradas três alíquotas de 500  $\mu\text{L}$  para cada concentração, para análise no espectrofotômetro de

absorção atômica, a fim de verificar em qual concentração obteve maior adsorção de metais. Os valores obtidos sempre estiveram dentro da faixa de concentração usados para a montagem da curva analítica.

#### 4.5 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO

A avaliação do tempo de contato ideal foi realizada variando-se o tempo em que o adsorvato e o adsorvente ficaram em agitação. Foram testados os intervalos 5', 10', 20', 30', 60' e 120', para os íons  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . O experimento ocorreu com a adição de 50 mg das zeólitas à 120 mL da solução de cada um dos metais, com a concentração de metal e pH ideais, obtidos nos estudos anteriores. A solução passou à agitação constante em agitador eletromagnético, à temperatura ambiente. A cada tempo de contato específico foram retiradas duas alíquotas de 500  $\mu$ l. Deve-se destacar que o valor total das alíquotas retiradas não excede 5% do valor total do volume da solução.

As amostras obtidas foram analisadas através do equipamento de absorção atômica, com a finalidade de verificar em qual tempo de contato houve maior remoção dos metais em questão.

#### 4.6 SISTEMA COMPETITIVO

O ensaio foi conduzido inicialmente preparando-se 120 mL de uma solução com concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  dos metais estudados Cádmio, Cobre e Zinco. Em seguida, essa solução foi colocada em contato com 50 mg de zeólita Beta de melhor resultado nos estudos preliminares, em temperatura ambiente e sob agitação constante, pelo tempo de exposição de 60 minutos, em pH natural.

Ao final do ensaio, foram retiradas alíquotas em triplicata para posterior análise por espectrometria de absorção atômica, a fim de determinar a seletividade e afinidade da zeólita pelos metais pesados.

#### 4.7 REGENERAÇÃO DA ZEÓLITA

A regeneração do adsorvente e sua posterior reutilização são de grande relevância no estudo, pois possibilitam a redução de custos do processo e minimiza a geração de resíduos. Assim, para avaliar a possibilidade de regenerar o sólido e

conhecer sua capacidade de adsorção após sua utilização, foram realizados testes de regeneração da zeólita Beta com o melhor desempenho.

O procedimento envolveu a exposição do sólido (após o primeiro uso) a uma solução de nitrato de sódio  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , com agitação magnética constante durante 24 h. O método foi empregado com a finalidade de retirar os íons metálicos adsorvidos nos poros da zeólita e restaurá-los com os cátions de compensação originais. Em seguida, o material foi filtrado, separado e seco em estufa, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Com o sólido regenerado foram realizados novos testes de adsorção. O estudo foi conduzido com os metais Cádmio e Cobre. As condições experimentais foram as mesmas estabelecidas nos estudos do pH, influência da concentração inicial e tempo de contato, para cada uma das espécies metálicas. Utilizou-se 120 mL da solução monoelementar (aproximadamente  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em contato com 50 mg da zeólita, durante 60 minutos de agitação, a temperatura ambiente. Ao final, o material foi lavado com água destilada, filtrado e seco em estufa para ser submetido ao novo teste de regeneração com nitrato de sódio e testado novamente em um novo ciclo de adsorção dos metais. Realizou-se o total de três experimentos de regeneração-adsorção.

#### 4.8 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS PESADOS

Os metais pesados cádmio, cobre e zinco foram quantificados por meio da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica, com o aparelho Varian, modelo 55B SpectrAA, no laboratório de Análises Químicas, na Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense.

Para a análise estatística e verificação dos resultados, foram calculadas as médias das amostras e o desvio padrão médio, através das equações:

$$\bar{x} = \frac{\sum X}{n} \quad \text{Eq.10}$$

Onde,  $\bar{x}$  é a média das amostras,  $x$  é o valor da amostra e  $n$  o número de amostras.

$$s = \frac{\sqrt{\sum (X - \bar{x})^2}}{n-1} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde,  $s$  é o desvio padrão,  $X$  o valor da amostra,  $n$  o número de amostras e  $\bar{x}$  a média das concentrações.



Para melhor compreensão dos resultados também foi calculado o grau de adsorção de cada metal em porcentagem, através da equação:

$$\alpha = \frac{c_e - c_i}{c_i} 100 \quad \text{Eq. 12}$$

Onde,  $c_i$  é a concentração inicial da solução contendo o metal e  $c_e$  é a concentração de equilíbrio do metal após a adsorção.

Em alguns casos, foi necessário normalizar os resultados via quantidade adsorvida, pois as concentrações iniciais não foram exatamente as mesmas para os metais estudados. Assim, a normalização foi realizada através da Equação 13:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \quad \text{Eq. 13}$$

Onde,  $q_e$  é a quantidade adsorvida do metal,  $c_i$  é a concentração inicial da solução contendo o metal,  $c_e$  é a concentração de equilíbrio do metal após a adsorção,  $m$  é a massa de adsorvente utilizada e  $V$  o volume de solução do metal.

Para maior confiabilidade dos resultados foram elaboradas as curvas analíticas calibração dos elementos e posterior determinação dos Limites de Detecção e de Quantificação. As curvas foram construídas a partir dos valores da absorbância e da concentração, obtidos através do aparelho de Espectrometria. Os padrões para calibração do equipamento foram preparados com concentração de  $1\text{g.L}^{-1}$  de cada metal a partir de soluções de seus sais. Essas soluções são obtidas comercialmente com pureza garantida. Para cada concentração padrão utilizada, foi detectado pelo aparelho um valor de absorbância, e assim, a montagem da curva foi possível.

Os cálculos dos Limites de Detecção e Quantificação (LD e LQ) foram obtidos a partir da curva analítica de cada metal pelo software Action Stat, através das Equações 14 e 15:

$$LQ = 10 \times \frac{s}{b} \quad \text{Eq. 14}$$

Onde, LQ é o limite de quantificação,  $s$  é o desvio padrão da curva e  $b$  é o coeficiente angular da reta.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{b} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde, LD é o limite de detecção,  $s$  é o desvio padrão da curva e  $b$  é o coeficiente angular da reta.

Todos os valores obtidos foram utilizados para a construção de tabelas e gráficos de adsorção, a fim de melhor apresentá-los.

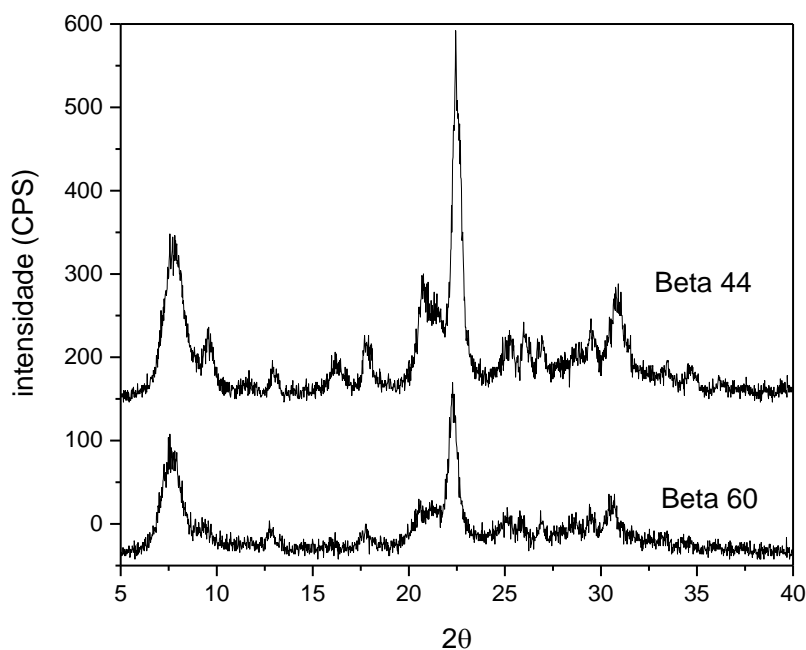
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

#### 5.1.1 Difração de Raios-X

O resultado da análise da difração de raios-X das zeólitas Beta, a partir de diferentes teores de Al em seus géis de síntese é apresentado na Figura 07, cujas variáveis são o ângulo  $2\theta$  versus a intensidade dos picos difratados.

**Figura 7:** Difratogramas das zeólitas Beta Si/Al = 44 e 60.



Padrão similar de difração pode ser observado numa comparação com o difratograma apresentado por Zhang et al. (2010). Os resultados mostram que os sólidos foram sintetizados satisfatoriamente e sem a presença de eventuais impurezas. É possível notar picos de difração intensos e bem definidos, principalmente, em  $2\theta \cong 7,5^\circ$  e  $23^\circ$ . Esses resultados sugerem que as amostras obtidas apresentam boa cristalinidade, embora o sólido contendo maior teor de Al em seu gel de síntese pareça estar mais cristalino. Esse resultado está em concordância com resultados da literatura onde

verificou-se tempos de cristalização mais rápidos com sólidos contendo maiores teores de Al nos géis de síntese (MINTOVA et al., 2006).

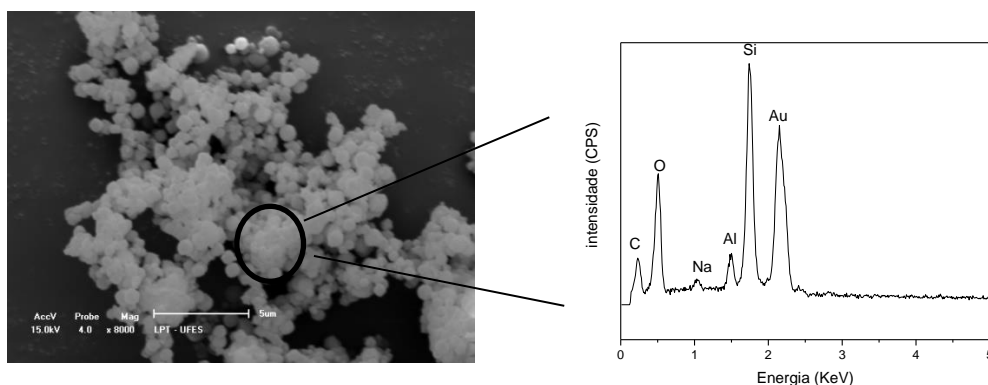
### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As Figuras 08 e 09 apresentam as micrografias e análise qualitativa dos elementos presentes na estrutura zeolítica Beta, feitos através do Sistema de Energia Dispersiva (EDS).

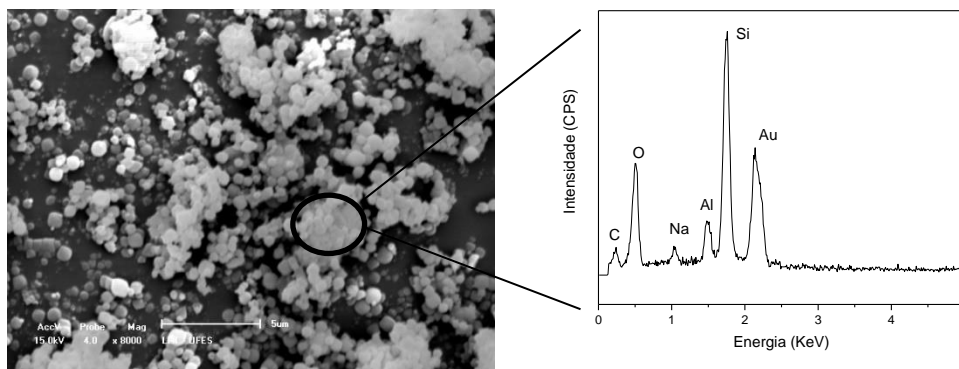
Verifica-se que a morfologia desses sólidos consiste de agregados de aparência esférica de tamanhos regulares e a presença de diferentes teores de Al, no gel de síntese, aparentemente não afetou significativamente a forma dos cristais formados. Esses resultados estão em concordância com aqueles observados por Zhang et al. (2010) que verificou morfologia similar ao do presente trabalho.

Os gráficos de energia dispersiva de raios-X, como esperado, mostram que os sólidos contêm somente Si, O e Al em suas estruturas. O carbono e ouro verificados podem ser atribuídos à fita de carbono que recobre o porta amostra e serve para dar adesão as partículas dos materiais ao suporte, enquanto que o ouro foi aplicado sobre as amostras não condutoras, tornando-as condutoras e melhorando a qualidade das imagens.

**Figura 8:** Micrografia e EDS da zeólita Beta Si/Al= 44.

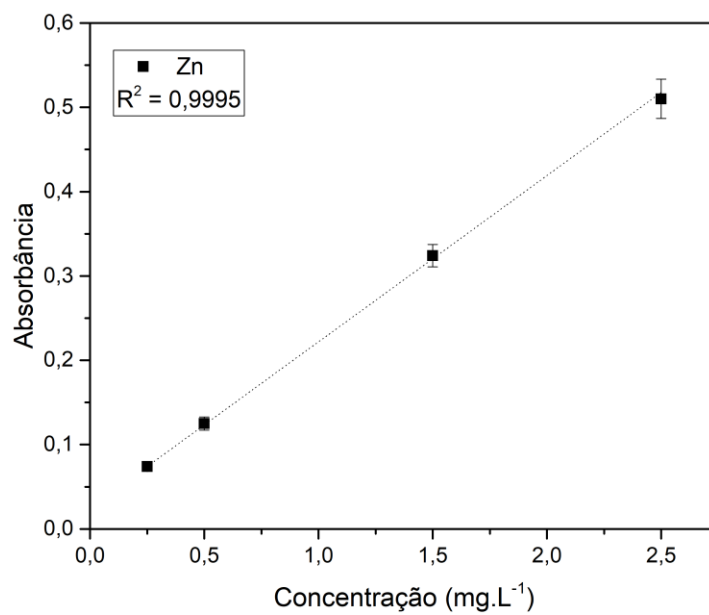
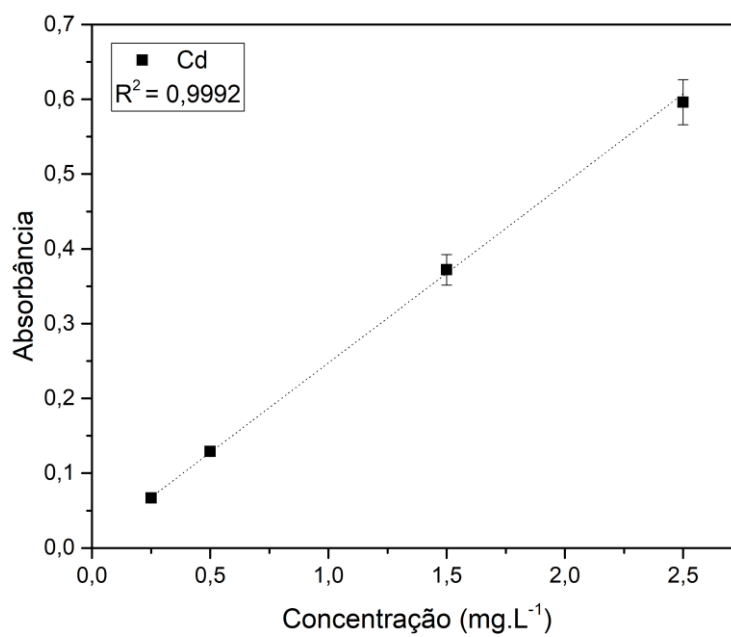


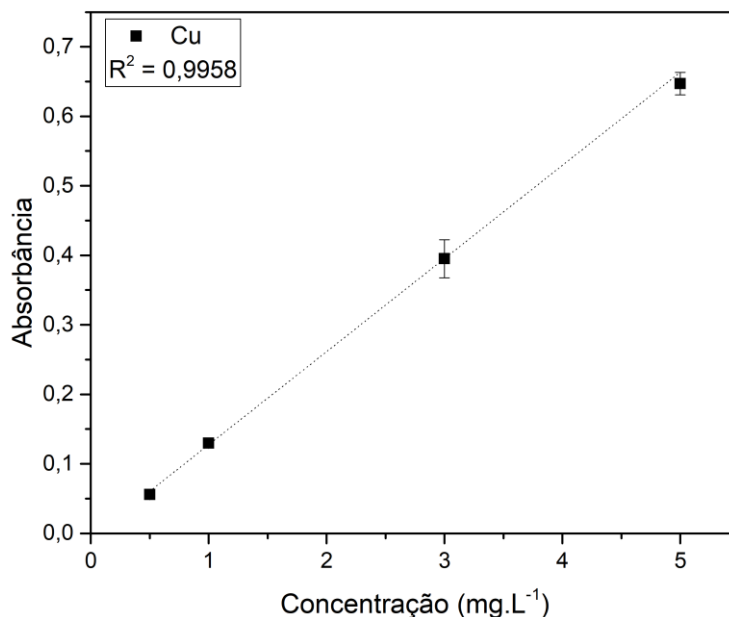
**Figura 9:** Micrografia e EDS da zeólita Beta Si/Al= 60.



## 5.2 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS

Os Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ) permitem assegurar a confiabilidade dos resultados medidos por um determinado equipamento. Para a determinação desses limites, fez-se necessário a elaboração das curvas analíticas da quantificação dos metais Cádmio, Cobre e Zinco. Assim, as mesmas foram elaboradas através dos resultados obtidos na calibração do método e são ilustradas a seguir pelos gráficos das Figuras 10, 11 e 12. Os valores obtidos nos experimentos devem permanecer entre as concentrações 0,25 e 2,5 mg.L<sup>-1</sup> para os metais Zinco e Cádmio e 0,5 a 5 mg.L<sup>-1</sup> para o Cobre.

**Figura 10:** Curva analítica do Zinco.**Figura 11:** Curva analítica do Cádmio.

**Figura 12:** Curva analítica do Cobre.

O Limite de Detecção tem por finalidade, definir a menor concentração do analito que pode ser detectado distinto de zero. O Limite de Quantificação determina a concentração mais baixa que pode ser quantificada com um nível aceitável de exatidão.

Logo, os valores de LD e LQ obtidos a partir das curvas analíticas do Zn, Cu e Cd estão relacionados na Tabela 02 a seguir.

**Tabela 2:** Valores LD e LQ dos metais a partir da curva analítica.

	<b>Limite de Detecção</b> mg.L <sup>-1</sup>	<b>Limite de Quantificação</b> mg.L <sup>-1</sup>
Cd	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$
Cu	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$5,04 \cdot 10^{-2}$
Zn	$5,82 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$

Os valores obtidos nas leituras dos experimentos encontram-se acima dos Limites de Detecção e Quantificação, o que assegura a confiabilidade dos resultados.

### 5.3 TESTES DE ADSORÇÃO

#### 5.3.1 Influência do pH inicial da solução dos metais

Conforme abordado no item 3.2.2, o estudo do pH da solução é de substancial importância no processo de interação entre o adsorvente e adsorvato. Valores de pH da

solução inicial acima de 6,0 podem propiciar a precipitação de metais como o zinco. Logo, foram realizados testes em três valores de pH (3,5, 4,5 e 5,5) para esse metal, em concentração inicial de 44,73 mg.L<sup>-1</sup>. Os resultados experimentais do comportamento da concentração de Zn<sup>2+</sup> nas soluções com o material Beta 60 após exposição de 60 minutos são apresentados nas Tabelas 03 e 04. Vale ressaltar que, por serem as mesmas estruturas mudando-se apenas o teor de alumínio, é de se esperar tendência parecida para a amostra Beta 44, obviamente, com valores de adsorção diferentes.

**Tabela 3:** Concentração final de zinco em mg.L<sup>-1</sup> em diferentes valores de pH.

pH	A <sub>1</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	A <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	$\bar{x}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	±s
5,5	37,94	39,06	38,85	38,61	0,59
4,5	40,18	39,69	39,90	39,90	0,25
3,5	42,84	42,07	41,79	42,23	0,54

Nota: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub> = concentrações das alíquotas após o ensaio de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

Com base nos resultados obtidos é possível verificar um decréscimo das concentrações de zinco em relação à solução inicial, mostrando que o material foi capaz de adsorver o metal em todos os valores de pH analisados. Entretanto, observa-se menores concentrações em valores de pH 4,5 e 5,5, indicando maior adsorção, o que constata a influência desse parâmetro no processo.

A partir dos valores apresentados na tabela acima, foi possível quantificar o percentual de metal adsorvido, através da equação 13, descrita na metodologia deste trabalho. Os percentuais são apresentados na Tabela 04 e melhor ilustrados pela Figura 13.

**Tabela 4:** Grau de adsorção do zinco (%) em diferentes pHs.

pH	$\alpha_1$ (%)	$\alpha_2$ (%)	$\alpha_3$ (%)	$\bar{x}$ (%)	±s
5,5	15,18	12,68	13,15	13,67	1,33
4,5	10,17	10,95	11,27	10,8	0,56
3,5	4,22	5,95	6,57	5,58	1,22

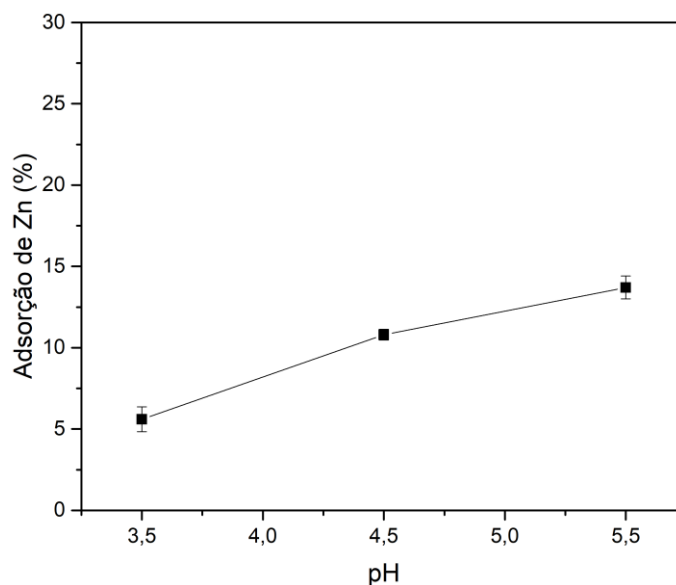
Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

Os resultados sugerem que a adsorção para a zeólita Beta em meio mais ácido (pH 3,5) resulta numa maior competição entre os íons H<sup>+</sup> e o metal, e,



proporcionalmente, apresenta menor eficácia do processo. Outra possibilidade de explicação para a menor desempenho da zeólita Beta em pH 3,5 corresponde à uma eventual extração de parte do  $\text{Al}^{3+}$  da rede da zeólita, o que reduz a quantidade de sítios de troca iônica desse material específico (ÖREN & KAYA, 2006, p. 62).

**Figura 13:** Grau de adsorção do zinco para diferentes valores iniciais de pH da solução com a zeólita Beta 60.



Resultados semelhantes podem ser encontrados em outros estudos, como por exemplo, o realizado por Nibou et al. (2010) que avaliaram a adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  em zeólitas NaA e NaX. As experiências foram conduzidas no intervalo de pH 1-7 e os resultados indicam que a adsorção de íons zinco (II) pelas zeólitas sintetizadas cresce com um aumento no valor do pH. Nas investigações subsequentes, as experiências foram realizadas até pH 6 para evitar qualquer possível precipitação com hidróxido.

Outro estudo com resultado semelhante foi obtido por Alyüz e Veli (2009), onde o desempenho da resina de troca de cátions Dowex HCR S/S foi avaliada na remoção de níquel e zinco a partir de soluções aquosas. As experiências de adsorção em lotes foram realizadas para examinar os efeitos do pH, dosagem de resina e tempo de contato no processo de remoção. Para investigar o efeito do pH na remoção de níquel e zinco, as experiências foram realizadas na faixa de pH 2-9. A adsorção ótima do íon  $\text{Zn}^{2+}$  ocorreu em pH 6. Sob valores elevados de pH, a diminuição da eficiência de remoção obtida pela resina pode ser descrita com a formação de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  durante a reação de íons  $\text{Zn}^{2+}$  com  $\text{OH}^-$ .

Assim, para o fenômeno de adsorção em relação ao metal zinco, o valor de pH que se destacou foi de 5,5 e esse resultado é interessante pelo fato de ser o pH natural da solução contendo o metal, não necessitando de ajustes com ácido. Logo, este valor foi adotado para as subseqüentes análises.

Para melhor investigar a influência do pH inicial no processo de adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  pela zeólita Beta 60, foram selecionados os valores 4,0, 5,0 e 6,0. Deve-se destacar que a escolha desses valores se deu em função do pH natural da solução ser 5,0 e para garantir um bom intervalo comparável, os demais valores foram 4,0 e 6,0. Não foram utilizados menores valores de pH, pois em meio altamente ácido (ver estudos do zinco acima), observou-se a competição dos íons metálicos com os íons  $\text{H}^+$  diminuindo a eficiência da adsorção. Por outro lado, valores de pH acima de 6,0 pode levar a precipitação do hidróxido metálico.

Assim, os testes foram executados com a solução de cádmio em concentração inicial de  $9,996 \text{ mg.L}^{-1}$ , uma vez que como será verificado mais adiante, o melhor desempenho de adsorção foi em concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os resultados experimentais do comportamento da concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  nas soluções com a zeólita, após exposição de 60 minutos, estão apresentados na Tabela 05.

**Tabela 5:** Concentração final de cádmio em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes valores de pH com a Beta 60.

pH	A <sub>1</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	A <sub>2</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	A <sub>3</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\bar{x}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\pm s$
6,0	4,19	5,05	4,03	4,42	0,55
5,0	4,44	3,99	4,35	4,26	0,24
4,0	5,94	5,88	5,78	5,87	0,08

Nota: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub> = concentrações das alíquotas após o período de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

Com base nos dados da tabela acima, é possível verificar que o pH inicial da solução influenciou significativamente na adsorção de íons de  $\text{Cd}^{2+}$  pela zeólita Beta 60, sendo que o menor valor de concentração, ou seja, maior adsorção, ocorreu em pH 5,0.

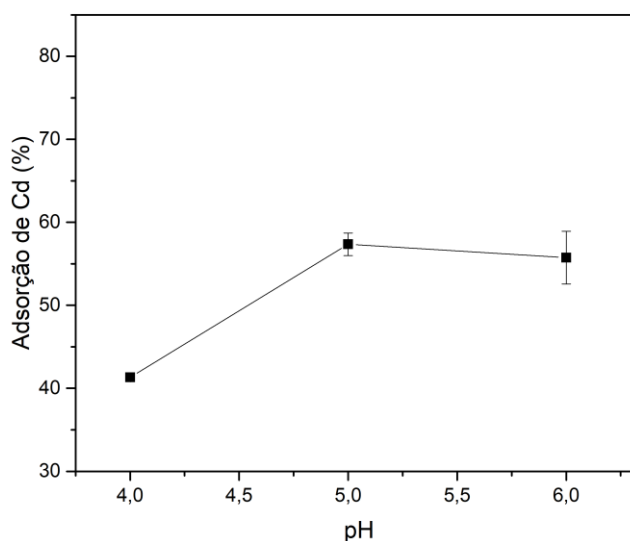
A conversão dos resultados apresentados anteriormente em grau de adsorção do metal nas soluções com a respectiva zeólita, após exposição de 60 minutos, é apresentada abaixo na Tabela 06, juntamente com a média dos valores de adsorção. Novamente, destaca-se a reprodutibilidade dos resultados, com erro baixo entre as alíquotas.

**Tabela 6:** Grau de adsorção do cádmio (%) em diferentes pHs com Beta 60.

pH	$\alpha_1$ (%)	$\alpha_2$ (%)	$\alpha_3$ (%)	$\bar{x}$ (%)	$\pm s$
6,0	58,12	49,44	59,66	55,74	5,51
5,0	55,53	60,01	56,51	57,35	2,36
4,0	40,62	41,18	42,16	41,32	0,78

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

Através dos dados da tabela anterior e considerando a barra de erro experimental, é possível observar que a maior eficiência ocorreu nos pHs 5,0 e 6,0. O gráfico do grau de adsorção para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  é apresentado a seguir na Figura 14.

**Figura 14:** Grau de adsorção do cádmio para diferentes pHs iniciais com a Zeólita Beta 60.

Observa-se a partir do gráfico que houve menor adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{pH} = 4,0$ . Conforme já relatado, a diminuição do pH a valores muito ácidos favorece o aumento na competição dos íons  $\text{H}^+$  com os íons metálicos por sítios de adsorção, resultando na menor adsorção do metal pela estrutura zeolítica (ÖREN; KAYA, 2006, p. 62).

Analisando-se os valores obtidos nos valores de  $\text{pH} = 5,0$  e  $6,0$  e levando-se em consideração o erro, verifica-se que os mesmos apresentaram percentuais de adsorção próximos, porém, pode-se destacar que nos estudos seguintes será utilizado o valores de  $\text{pH}=5,0$  por ser o valor natural da solução inicial, não necessitando de ajustes de pH.

A máxima remoção de Cádmiu em pH 6 também foi relatada por Jimenez, Bosco e Carvalho (2004) ao investigar a remoção de metais pesados ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ) de efluentes aquosos pela zeólita natural Escolecita. Resultado semelhante também foi observado por Javadian et al. (2015) ao estudar a adsorção de Cd (II) a partir de solução aquosa usando geopolímero à base de zeólita sintetizado a partir de cinzas de carvão. A adsorção máxima do íon foi relatada em pH 5.

O estudo do pH inicial da solução de cobre na adsorção pela zeólita Beta 60 foi realizado com os valores 3,5, 4,5 e 5,5; sendo este último o pH natural da solução. Pela possibilidade de ocorrer a precipitação de hidróxido de cobre, somente valores de pH abaixo de 5,5 foram avaliados nesse estudo. A seleção desses valores, da concentração inicial e tempo de contato com a zeólita Beta foi realizada pelos mesmos critérios dos demais metais. A concentração inicial da solução de  $\text{Cu}^{2+}$  foi de  $12,626 \text{ mg.L}^{-1}$  e o tempo de duração do experimento foi de 60 minutos.

A Tabela 07 a seguir expressa as concentrações em  $\text{mg.L}^{-1}$  nos referidos valores de pH após o processo de adsorção com o material zeolítico, juntamente com a média e desvio padrão médio. Os resultados foram realizados em triplicatas e na quase totalidade dos casos os valores houve repetibilidade e apresentaram baixo erro.

**Tabela 7:** Concentração final de cobre em  $\text{mg.L}^{-1}$  por amostra de Beta 60 em diferentes valores de pH.

pH	A <sub>1</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	A <sub>2</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	A <sub>3</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\bar{x}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\pm s$
3,5	-	12,25	-	12,25	-
4,5	10,51	9,01	10,18	9,90	0,79
5,5	7,27	7,82	8,81	7,96	0,78

Nota: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub> = concentrações das alíquotas após o período de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

Comparando-se os valores apresentados na Tabela 07, o experimento demonstrou que a menor concentração média de íons  $\text{Cu}^{2+}$  obtida foi de  $7,964 \text{ mg.L}^{-1}$  e ocorreu em pH 5,5. Logo, pode-se constatar que o pH teve influência sobre o processo de adsorção e que o material zeolítico Beta foi eficaz na remoção do metal. Novamente, esse pH é o valor natural da solução.

As concentrações foram transformadas em grau de adsorção para melhor compreensão dos resultados e os mesmos são apresentados na tabela a seguir. Duas

alíquotas de pH = 3,5 foram descartas por apresentarem valores praticamente idênticas ao da solução inicial. Possivelmente, isso é fruto da baixa adsorção nesse pH.

**Tabela 8:** Grau de adsorção do cobre (%) em diferentes pHs com a zeólita Beta 60.

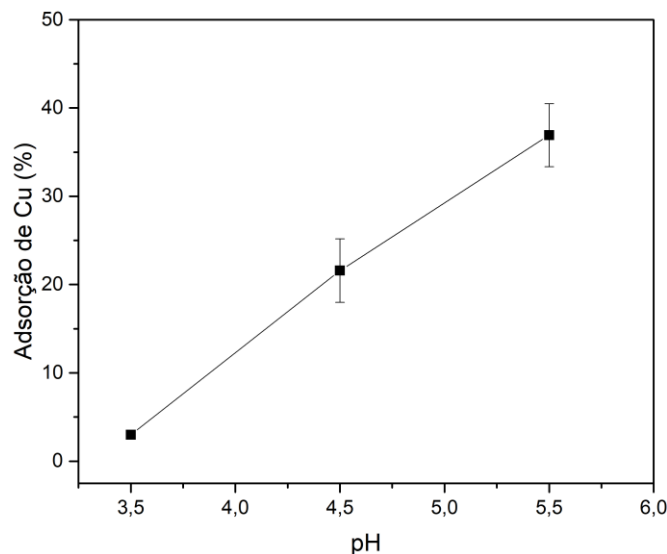
pH	$\alpha_1$ (%)	$\alpha_2$ (%)	$\alpha_3$ (%)	$\bar{x}$ %	$\pm s$
3,5	-	2,97	-	2,97	-
4,5	16,78	28,64	19,33	21,59	6,24
5,5	42,45	38,07	30,25	36,92	6,18

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

A partir da análise do grau de adsorção apresentados na Tabela 08 e Figura 15, é possível perceber que a eficiência da adsorção foi drasticamente menor em pH 3,5. Os resultados obtidos para os íons cobre são semelhantes aos experimentos com Zinco e Cádmio. Em valores muito baixos de pH, ocorre uma diminuição na eficiência do processo devido ao aumento na competição dos íons metálicos e  $H^+$  pelos sítios de adsorção do material..

Os resultados obtidos seguem uma tendência descrita em outros estudos. Choi, Yu e Kim (2016) investigaram a adsorção de íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  usando zeólita modificada com magnésio e verificou-se que um aumento de pH para 5, levou a uma elevação na eficiência de remoção de  $Cu^{2+}$ , atingindo 98%. Bao et al (2013) verificaram que a eficiência de remoção do íon  $Cu^{2+}$ , a partir da Zeolite NaA, aumenta ligeiramente à medida que o valor do pH aumenta de 4,0 e 6,0. A adsorção máxima de Cu (II) em pH 5,0 também foi descrita por Nashtifan, Azadmehr e Maghsoudi (2017) ao investigarem a remoção comparativa e competitiva de adsorção de  $Ni^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  a partir de solução aquosa usando composto de óxido de ferro-vermiculita.

**Figura 15:** Grau de adsorção do cobre para diferentes pHs iniciais com a zeólita Beta 60.



Assim, o processo de adsorção das espécies metálicas  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta teve melhor desempenho em pH 5,5, sendo esse valor assumido como pH inicial ideal para os testes subsequentes.

### 5.3.2 Influência da concentração inicial dos metais

A partir desse parâmetro, os ensaios serão realizados com os sólidos Beta 60 e Beta 44 para poder comparar as diferentes estruturas no processo de adsorção. Diferentes concentrações foram estudadas e os resultados da determinação da concentração máxima de zinco para a saturação total dos adsorventes são apresentados nas Tabelas 09 e 10.

Deve-se destacar que os testes foram realizados em triplicatas e que na quase totalidade dos casos os valores das alíquotas foram concordantes. Entretanto, algumas leituras só tiveram resultados em duplicata, pois os pontos que ficaram fora da tendência observada para os demais valores obtidos foram descartados. Tal imprecisão pode ser atribuída a algum erro experimental. Dessa forma, o estudo prosseguiu com os demais valores em maior concordância. Os ensaios foram realizados em pH = 5,5, 50 mg dos adsorventes durante 60 minutos e volume de solução 120 mL.

**Tabela 9:** Concentração final de zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes concentrações com a amostra Beta 60.

Concentração inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	A <sub>1</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	A <sub>2</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	A <sub>3</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\bar{x}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\pm s$
9,18	5,96	6,15	6,35	6,15	0,19
23,84	19,81	17,24	-	18,52	1,82
45,23	40,33	-	37,77	39,05	1,81
64,24	62,32	-	61,61	60,09	0,50
82,82	81,00	78,48	78,88	79,45	1,36

Nota: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub> = concentrações das alíquotas após os ensaios de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

**Tabela 10:** Concentração final de zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes concentrações com a amostra Beta 44.

Concentração inicial $\text{mg.L}^{-1}$	A <sub>1</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	A <sub>2</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	A <sub>3</sub> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\bar{x}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\pm s$
10,21	5,95	5,22	5,79	5,65	0,39
21,76	15,83	16,11	16,61	16,18	0,39
43,55	38,67	40,2	40,44	39,77	0,96
66,79	62,97	63,7	-	63,34	0,52
79,79	77,36	74,23	-	75,8	2,21

Nota: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub> = concentrações das alíquotas após os ensaios de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

A partir das concentrações obtidas foi possível calcular o percentual do metal adsorvido. Os resultados encontram-se nas Tabelas 11 e 12.

**Tabela 11:** Grau de adsorção do zinco em % sob diferentes concentrações para Beta 60.

Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\alpha_1$ %	$\alpha_2$ %	$\alpha_3$ %	$\bar{x}$ %	$\pm s$
9,18	35,09	33,05	30,90	33,01	2,1
23,84	27,22	25,96	23,65	25,61	1,81
45,23	10,83	-	16,48	13,66	3,99
64,24	2,99	-	4,09	3,54	0,78
82,82	2,19	5,24	4,76	4,06	1,64

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

**Tabela 12:** Grau de adsorção do zinco em % sob diferentes concentrações com a amostra Beta 44.

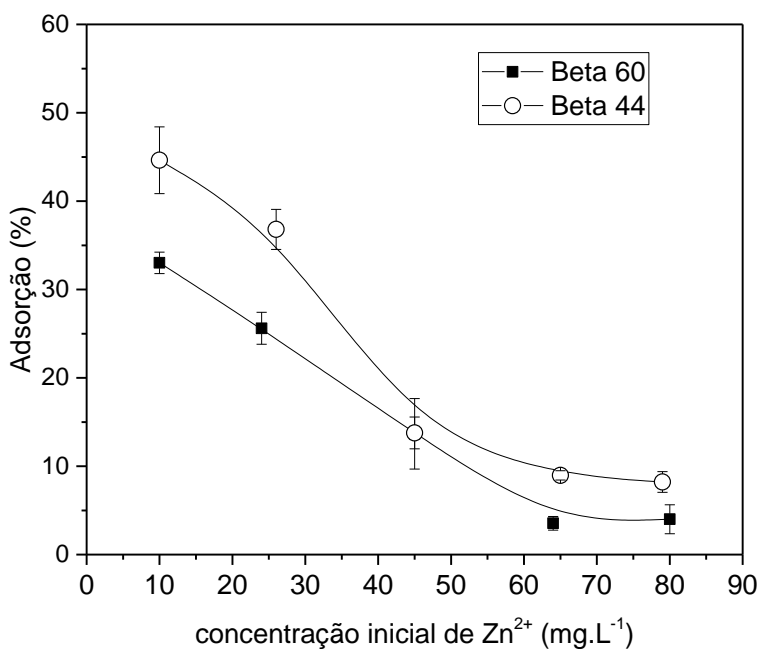
Concentração inicial mg.L <sup>-1</sup>	$\alpha_1$ (%)	$\alpha_2$ (%)	$\alpha_3$ (%)	$\bar{x}$ %	$\pm s$
10,21	41,70	48,90	43,28	44,63	3,78
25,81	38,57	34,26	37,59	36,81	2,26
45,11	13,32	12,24	15,75	13,77	1,80
64,68	8,58	9,33	-	8,95	0,53
79,03	9,43	7,01	-	8,22	1,71

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

Os resultados experimentais evidenciam que o aumento da concentração inicial resultou em um decréscimo da capacidade de adsorção, provocando diminuição da eficiência global de remoção do zinco com ambas as amostras de zeólitas. Isso ocorre com soluções de concentrações iniciais mais elevadas, pois com o aumento da concentração, o material adsorvente é submetido a um maior número de cátions  $Zn^{2+}$ , que irão gradualmente saturar os sítios de adsorção. Em soluções mais diluídas, por outro lado a quantidade de cátions de  $Zn^{2+}$  disponíveis é menor em relação ao material adsorvente, resultando numa maior eficiência de remoção em baixas concentrações de adsorvato (Figura 16).



**Figura 16:** Comparação do grau de adsorção (%) de Zinco em diferentes concentrações para as estruturas Beta 44 e Beta 60. Condições: m=50 mg, V=120 mL e pH=5,5.



Como dito no item 3.1.1 desse trabalho, a substituição dos átomos de silício tetravalente por átomos de Alumínio trivalentes na estrutura zeolítica, gera uma carga eletricamente negativa na rede, que pode ser balanceada com cátions de metais pesados, por exemplo. Assim, torna-se relevante investigar a influência dos átomos de Alumínio nessa estrutura. Um aumento na concentração inicial leva a uma diminuição na eficiência de remoção dos metais da fase líquida. Entretanto, o sólido de razão Si/Al  $\cong$  44 apresenta maior capacidade de retenção dos cátions metálicos, principalmente em baixas concentrações, o que pode ser explicado pelo seu teor de Al mais elevado inserido no gel de síntese, indicando que há significativa influência da presença dessa espécie na rede zeolítica. Mesmo não tendo os valores reais da razão molar Si/Al, os resultados sugerem a maior presença de Al na Beta 44. Por outro lado, em concentrações mais elevadas (>45ppm), as curvas dos sólidos tendem a alcançar valores próximos. Possivelmente, altas concentrações do metal podem rapidamente saturar os sítios ativos dos materiais, resultando em baixa adsorção e com valores próximos de performance dos sólidos. Deve-se ressaltar que a diferença do teor de Al entre as amostras nos géis de síntese foi de aproximadamente 21%. Seria razoável supor que essa diferença tem efeitos mais expressivos na remoção de Zn em baixas concentrações,

onde a disponibilidade do metal é menor e a eficiência poderá ser mais significativa do que em soluções concentradas, cuja oferta de íons metálicos é superior.

Resultados semelhantes têm sido observados na adsorção de zinco, tanto em zeólitas naturais como em modificadas. Erdem et al. (2004) examinaram a adsorção de Zn em zeólita natural e, variando-se a concentração inicial do metal, descobriram que a eficiência da remoção diminuiu com o aumento da concentração do íon metálico. Peric, Trgo e Medvidovic (2004) relataram no estudo da adsorção de zinco (Zn), cobre (Cu) e chumbo (Pb) com a zeólita clinoptilolita croata variando a concentração 0,5 a 10 mmol.L<sup>-1</sup>, que o aumento da concentração inicial de zinco resultou em uma diminuição da adsorção de metal na zeólita natural. O aumento das eficiências de remoção em baixas concentrações iniciais de metal também foi relatado por Erdem, Karapinar e Donat (2004) e Cabrera (2005).

Sendo assim, é notório que a eficiência do processo diminui com o aumento da concentração, indicando tendência ao equilíbrio após determinado valor. Assim, a concentração inicial que apresentou maior eficiência na remoção do zinco para massa constante de zeólita Beta foi próxima de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Logo, este valor será adotado juntamente com o pH ideal, para os testes subsequentes.

A determinação da concentração máxima de cádmio para a saturação total dos adsorventes Beta 44 e Beta 60 foi realizada de forma semelhante a do zinco. Utilizou-se concentrações próximas de 10, 20, 50, 65 e 70, com tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 60 minutos. Os testes foram realizados em pH 5,0 e seus respectivos resultados são apresentados nas Tabelas 13 e 14.

**Tabela 13:** Concentração final de cádmio em mg.L<sup>-1</sup> sob diferentes concentrações com a amostra Beta 60.

Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	$\bar{x}$ mg.L <sup>-1</sup>	$\pm s$
9,94	4,44	4,00	4,35	4,26	0,24
21,69	-	15,60	15,20	15,50	0,28
51,48	43,92	41,48	-	42,70	1,72
66,16	56,51	-	54,51	55,51	1,42
76,05	-	60,00	-	60,00	-

Nota: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub> = concentrações das alíquotas após o período de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

**Tabela 14:** Concentração final de cádmio em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes concentrações com a amostra Beta 44.

Concentração inicial $\text{mg.L}^{-1}$	$A_1$ $\text{mg.L}^{-1}$	$A_2$ $\text{mg.L}^{-1}$	$A_3$ $\text{mg.L}^{-1}$	$\bar{x}$ $\text{mg.L}^{-1}$	$\pm s$
11,56	4,16	4,38	4,21	4,25	0,11
25,42	12,39	11,61	12,37	12,12	0,44
43,55	32,64	33,12	29,4	31,72	2,02
64,88	51,69	51,05	56,06	52,93	2,73

Nota:  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  = concentrações das alíquotas após o período de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral,  $s$  = desvio padrão da média.

Assim, como nos experimentos com o zinco, os testes foram realizados em triplicatas e na quase totalidade dos casos os valores foram concordantes. Em algumas concentrações alíquotas foram descartadas por apresentarem um desvio muito significativo em relação aos demais, entretanto o estudo prosseguiu com os valores em concordância com a tendência geral dos demais testes.

As Tabelas 15 e 16 apresentam o grau de adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  em relação à concentração inicial da solução com as zeólitas estudadas. Mais uma vez algumas alíquotas apresentaram erro elevado e diferença significativa de leitura. Assim, as tabelas foram elaboradas com os valores em concordância.

**Tabela 15:** Grau de adsorção do cádmio (%) em diferentes concentrações para a amostra Beta 60.

Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\alpha_1$ (%)	$\alpha_2$ (%)	$\alpha_3$ (%)	$\bar{x}$ %	$\pm s$
9,94	55,28	59,79	56,27	57,11	2,37
21,69	-	28,07	29,91	28,99	1,3
51,48	14,69	19,43	-	17,06	3,35
66,16	14,58	-	17,61	16,09	1,62
76,05	-	76,05	-	21,12	-

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral,  $s$  = desvio padrão da média.

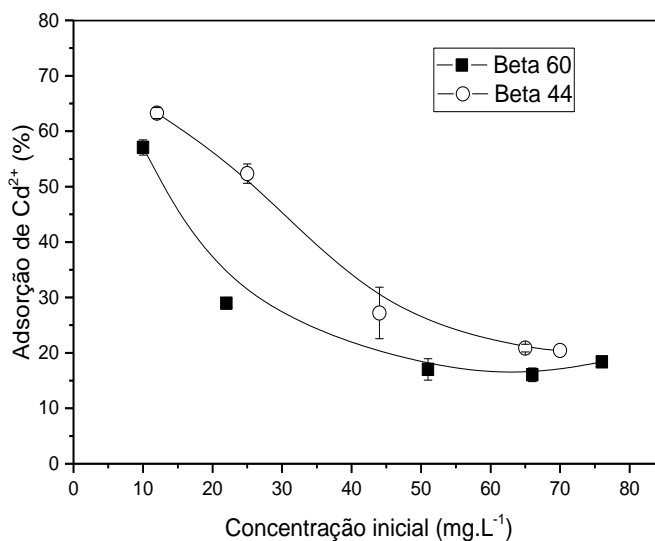
**Tabela 16:** Grau de adsorção do cádmio (%) em diferentes concentrações com a amostra Beta 44.

Concentração inicial $\text{mg.L}^{-1}$	$\alpha_1$ (%)	$\alpha_2$ (%)	$\alpha_3$ (%)	$\bar{x}$ %	$\pm s$
11,56	64,03	62,13	63,56	63,24	0,99
25,42	51,26	54,32	51,34	52,31	1,74
43,55	25,07	23,95	32,49	27,17	4,64
64,88	20,34	21,32	-	20,83	0,69
69,14	20,40	-	-	20,40	-

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral,  $s$  = desvio padrão da média.

Para melhor interpretação dos resultados são apresentados pela Figura 17 o gráfico do grau de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  em relação às concentrações iniciais da solução com as zeólitas estudadas.

**Figura 17:** Comparação do grau de adsorção (%) de Cádmiio em diferentes concentrações para as estruturas Beta 44 e Beta 60. Condições:  $m= 50\text{mg}$ ,  $V=120\text{ mL}$  e  $\text{pH}=5,0$ .



Com base nos gráficos, é possível notar que a elevação da concentração inicial resultou em uma diminuição da capacidade de adsorção, provocando diminuição da eficiência global de remoção dos cátions  $\text{Cd}^{2+}$ . A tendência da curva sugere uma estabilização do processo de adsorção sob elevadas concentrações para ambas as amostras, uma vez que os sítios ativos se tornam saturados com o aumento da disponibilidade das espécies metálicas, como relata a literatura. Novamente, a amostra Beta 44 se mostrou mais eficiente em baixas concentrações, porém, em concentrações elevadas, a tendência é que os valores de adsorção sejam próximos. Conforme já explicado para o zinco, em baixas concentrações onde a disponibilidade do metal é menor e a eficiência poderá ser mais significativa do que em soluções concentradas, cuja oferta de íons metálicos é superior.

Resultados semelhantes têm sido descritos em outros estudos. Yuan et. al (2008), por exemplo, ao investigarem a adsorção de alguns metais por modernita e clinoptilolita, à medida que a concentração inicial de Pb e Cd aumentava, as percentagens de Pb e Cd removido pelas zeólitas também diminuiram.

Assim, a concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> apresentou o melhor desempenho de adsorção dos cátions de cádmio e esse valor será usado em estudos subsequentes.

A influência da concentração inicial de cobre, assim como para os demais metais, foi realizada a fim de determinar a concentração máxima de íons Cu<sup>2+</sup> para a saturação total dos adsorventes Beta 60 e Beta 44. Foram testadas concentrações próximas de 10, 30, 55, 70 e 80, com tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 60 minutos. Os testes foram realizados em pH 5,5 e seus respectivos resultados são apresentados nas Tabela 17 e 18.

**Tabela 17:** Concentração final de cobre em mg.L<sup>-1</sup> sob diferentes concentrações com a amostra Beta 60.

Concentração mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>1</sub> mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	$\bar{x}$ mg.L <sup>-1</sup>	$\pm s$
12,63	7,23	7,82	8,81	7,96	0,78
31,41	23,54	25,65	26,46	25,21	1,51
56,27	50,31	49,36	51,58	50,42	1,11
69,05	63,93	67,71	61,18	64,27	3,28
83,92	-	80,19	-	80,19	-

Nota: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub> = concentrações das alíquotas após o período de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

**Tabela 18:** Concentração final de cobre em mg.L<sup>-1</sup> sob diferentes concentrações com a amostra Beta 44.

Concentração inicial mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>1</sub> mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	$\bar{x}$ mg.L <sup>-1</sup>	$\pm s$
10,55	4,80	4,44	4,55	4,60	0,18
23,5	16,21	15,60	15,77	15,86	0,31
53,27	42,76	41,86	42,52	42,38	0,47
61,18	-	49,78	48,98	49,38	0,56
83,92	71,85	73,31	72,98	72,71	0,77

Nota: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub> = concentrações das alíquotas após o período de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

O estudo evidenciou que há influencia da conentração inicial do metal na adsorção pela zeólita Beta. É possível notar, pelos dados das Tabelas 18 e 19 que com o aumento da concentração ocorre uma diminuição na eficiência do processo.

As concentrações foram transformadas em grau de adsorção e expressas em percentual. Os mesmos estão relacionados nas Tabelas 19 e 20 e ilustrados pela Figura 19.

**Tabela 19:** Grau de adsorção do cobre em % em diferentes concentrações com a amostra Beta 60.

Concentração mg.L <sup>-1</sup>	$\alpha_1$ %	$\alpha_2$ %	$\alpha_3$ %	$\bar{x}$ %	$\pm s$
12,63	42,45	38,07	30,25	36,93	6,18
31,41	25,07	18,34	15,76	19,72	4,81
56,27	10,59	12,84	8,33	10,59	2,25
69,05	10,50	5,21	14,35	10,02	4,59
83,92	-	4,44	-	4,44	-

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

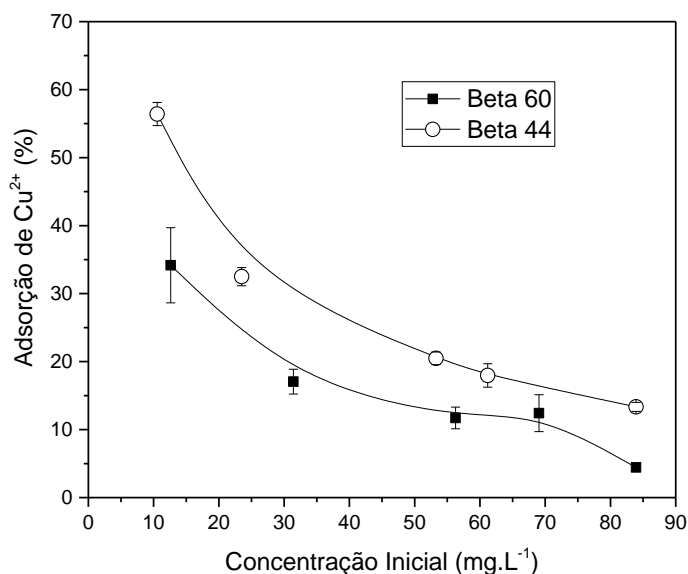
**Tabela 20:** Grau de adsorção do cobre em % em diferentes concentrações com a amostra Beta 44.

Concentração inicial mg.L <sup>-1</sup>	$\alpha_1$ (%)	$\alpha_2$ (%)	$\alpha_3$ (%)	$\bar{x}$ %	$\pm s$
10,55	54,54	57,87	56,83	56,41	1,71
23,5	31,01	33,6	32,89	32,5	1,34
53,27	19,73	21,53	20,19	20,48	0,94
61,18	-	18,24	19,54	18,89	0,92
83,92	14,06	12,76	13,21	13,34	0,66

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

A análise gráfica da Figura 18 demonstra que a eficiência do processo de adsorção de espécies  $\text{Cu}^{2+}$  pelas zeólitas é maior em concentrações mais baixas para uma massa constante de adsorvente. O mesmo comportamento foi observado para cádmio e zinco, evidenciando que a concentração inicial tem influência significativa no processo, principalmente, em soluções mais diluídas.

**Figura 18:** Comparação do grau de adsorção (%) de Cobre em diferentes concentrações para as estruturas Beta 44 e Beta 60. Condições:  $m= 50$  mg,  $V=120$  mL e  $pH=5,0$ .



A mesma tendência é observada em outros estudos. Taamneh e Sharadqah (2017) relataram que a porcentagem de remoção de  $Cu^{2+}$  diminui aumentando a concentração inicial de metal. Resultados semelhantes também foram observados por Cabrera, Gabaldón e Marzal (2005) ao investigarem as características de sorção de íons de metais pesados por uma zeólita natural de Cuba. Observou-se uma ligeira diminuição na porcentagem de remoção à medida que a concentração aumentou.

A concentração que apresentou melhor desempenho foi próxima de  $10\ mg.L^{-1}$ , assim, esse valor foi adotado para o estudo subsequente.

### 5.3.3 Tempo de contato

O estudo da influência do tempo de contato do zinco com as zeólita Beta 60 e Beta 44, foi realizado com exposição de até 120 minutos, em  $pH\ 5,5$  e concentração inicial de aproximadamente  $10\ mg.L^{-1}$  ( $9,18$  e  $11,85\ mg.L^{-1}$ , respectivamente). Os resultados são apresentados a seguir nas Tabelas 21 e 22. Destaca-se a boa repetibilidade dos resultados, com um erro muito baixo entre as alíquotas.

**Tabela 21:** Concentração final de zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes tempos de contato para a amostra de Beta 60.

Tempo (min)	A <sub>1</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	A <sub>2</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	$\bar{x}$ $\text{mg.L}^{-1}$	$\pm s$
5	8,51	8,38	8,45	0,09
10	8,26	8,22	8,24	0,03
20	7,79	7,97	7,88	0,13
30	7,78	7,89	7,84	0,07
40	7,20	7,33	7,26	0,92
60	7,47	7,34	7,36	0,17
120	7,31	7,22	7,26	0,06

Nota: A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> = concentrações das alíquotas após o período de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

**Tabela 22:** Concentração final de Zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes tempos de contato para a amostra Beta 44.

Tempo (min)	A <sub>1</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	A <sub>2</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	$\bar{x}$ $\text{mg.L}^{-1}$	$\pm s$
5	6,79	6,89	6,84	0,07
10	6,18	5,99	6,09	0,13
20	5,64	5,52	5,58	0,09
30	4,70	4,58	4,64	0,09
40	4,20	4,33	4,27	0,09
60	3,95	4,00	3,98	0,04
120	4,26	4,12	4,19	0,09

Nota: A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> = concentrações das alíquotas após os ensaios de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

Pode-se notar que houve um decréscimo significativo da concentração do metal com o aumento do tempo de contato.

A partir dos dados da tabela anterior, foram calculados os percentuais de adsorção em cada tempo. Os valores são expressos a seguir, juntamente com as médias e desvio padrão da média.



**Tabela 23:** Adsorção de zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes tempos de contato para a amostra de Beta 60.

Tempo (min)	$\alpha_1$ (%)	$\alpha_2$ (%)	$\bar{x}$ %	$\pm s$
5	24,44	25,60	25,02	0,82
10	26,66	27,06	26,86	0,28
20	30,88	29,24	30,06	1,16
30	30,92	29,99	33,01	0,66
40	36,11	34,96	35,54	0,82
60	33,67	35,76	34,72	1,47
120	35,14	35,94	35,54	0,56

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

**Tabela 24:** Adsorção de zinco em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes tempos de contato para a amostra de Beta 44.

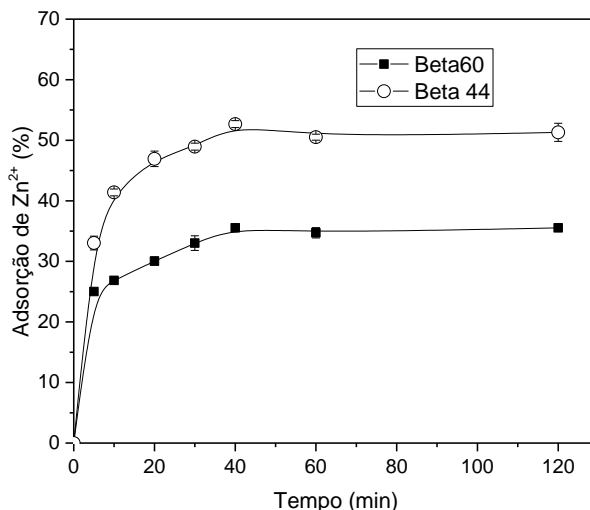
Tempo (min)	$\alpha_1$ (%)	$\alpha_2$ (%)	$\bar{x}$ (%)	$\pm s$
5	32,23	33,84	33,03	1,14
10	41,79	40,99	41,39	0,57
20	46,02	47,84	46,93	1,28
30	49,35	48,54	48,94	0,57
40	52,27	53,07	52,67	0,57
60	50,15	50,86	50,50	0,50
120	52,37	50,25	51,31	1,50

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

Com base nas Tabelas acima, levando-se em consideração o desvio padrão, nota-se que as maiores médias obtidas tornaram-se praticamente constantes a partir de 40 minutos, sugerindo que a adsorção de íons  $\text{Zn}^{2+}$  levou a saturação dos sítios ativos da estrutura (CORUH & ERGUN, 2009; VELI & ALYUZ, 2006).

Uma melhor apresentação desses dados pode ser feita através do gráfico ilustrado pela Figura 19 onde as médias do percentual de adsorção do metal variam em função do tempo de contato.

**Figura 19:** Adsorção dos íons de  $Zn^{2+}$  pelas zeólitas Beta 44 e Beta 60 no decorrer dos tempos de contato. Condições:  $m=50$  mg  $V=120$  mL,  $pH=5,5$  e concentração  $\cong 10$  ppm. .



Através da análise gráfica, constata-se que com 40 minutos de contato entre a nanoestrutura Beta e a solução de íons de  $Zn^{2+}$  se atingiu o patamar máximo de adsorção. Conforme já abordado, diferenças significativas na quantidade adsorvida podem ser obtidas em soluções mais diluídas, a zeólita Beta 44 adsorveu em torno de 50% enquanto que a Beta 60 adsorveu aproximadamente 35%. Por outro lado, os perfis das curvas de adsorção são similares, indicando mecanismos similares para ambas as zeólitas. Nessas condições, conforme será visto nos estudos cinéticos, a capacidade de troca iônica parece governar o processo de adsorção.

Motsi, Rowson, e Simmons (2009) encontraram resultado semelhante ao estudar o comportamento de adsorção da zeólita natural (clinoptilolita) em relação aos cátions  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , a fim de determinar sua aplicabilidade no tratamento da drenagem de minas ácidas. Os estudos indicaram que a adsorção de Zn foi máxima, em geral durante os primeiros 40 minutos, correspondendo a 80% de remoção total. Após este período inicial rápido, a taxa de adsorção diminuiu. Resultado semelhante foi observado por Jamil et al. (2010) ao investigar as condições ideais para a remoção de metais pesados (Cd, Cu, Pb, Zn e Ni) utilizando zeólitas A e X preparados a partir de zeólita local de caulim. A eficiência de remoção foi determinada em diferentes tempos

de contato e diferentes doses de zeólita. O tempo de contato ideal para remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foi de 30 minutos.

O ensaio do tempo de contato da solução contaminada de íons  $\text{Cd}^{2+}$  com os materiais adsorventes Beta 60 e Beta 44, com o intuito de constatar o tempo necessário para ocorrer a saturação dos sítios de adsorção das zeólitas também foram realizados. Os resultados experimentais do desempenho da adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  após exposição de até 120 minutos são apresentados a seguir nas Tabelas 25 e 26, partindo-se de concentrações iniciais de 11,56 e 9,94  $\text{mg.L}^{-1}$  para as zeólitas Beta 40 e Beta 60, respectivamente.

Deve-se destacar que os experimentos foram realizados em duplicata e apresentaram boa repetibilidade com baixo erro de análise.

**Tabela 25:** Concentração final de Cádmio em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes tempos de contato para a amostra de zeólita Beta 60.

Tempo (min)	A <sub>1</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	A <sub>2</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	$\bar{x}$ $\text{mg.L}^{-1}$	$\pm s$
5	6,70	-	6,70	-
10	5,85	5,82	5,83	0,02
20	5,51	5,26	5,39	0,17
30	6,03	4,91	5,47	0,79
40	4,37	4,98	4,68	0,43
60	4,26	4,65	4,46	0,27
120	4,96	5,21	5,09	0,18

Nota:  $C_0$  = concentração inicial;  $A_1$  e  $A_2$  = concentrações das alíquotas após os ensaios de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral,  $s$  = desvio padrão da média.

**Tabela 26:** Concentração final de Cádmio em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes tempos de contato para a amostra de zeólita Beta 44.

Tempo (min)	A <sub>1</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	A <sub>2</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	$\bar{x}$ $\text{mg.L}^{-1}$	$\pm s$
5	6,79	6,89	6,84	0,07
10	6,18	5,99	6,09	0,13
20	5,64	5,52	5,58	0,09
30	4,70	4,58	4,64	0,09
40	4,20	4,33	4,27	0,09
60	3,95	4,00	3,98	0,04
120	4,26	4,12	4,19	0,09

Nota:  $C_0$  = concentração inicial;  $A_1$  e  $A_2$  = concentrações das alíquotas após os ensaios de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral,  $s$  = desvio padrão da média.

Determinou-se o grau de adsorção do Cádmio para as amostras em questão igualmente como foi elaborado no ensaio anterior. Os resultados experimentais de adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  nas soluções com as zeólitas, após exposição prolongada de 120 minutos, são apresentados nas Tabelas 27 e 28 a seguir, juntamente com a média dos valores de adsorção e o desvio padrão da média. Deve-se ressaltar que uma alíquota relativo ao tempo de 5 minutos foi perdido e, dessa forma, apenas um ponto foi utilizado.

**Tabela 27:** Adsorção de cádmio (%) sob diferentes tempos de contato com a amostra Beta 60.

<b>Tempo (min)</b>	<b><math>\alpha_1</math> %</b>	<b><math>\alpha_2</math> %</b>	<b><math>\bar{x}</math> %</b>	<b><math>\pm s</math></b>
5	32,94	-	32,94	-
10	41,42	41,76	41,59	0,25
20	44,85	47,3	46,08	1,73
30	39,66	50,88	45,27	7,93
40	56,20	50,17	53,19	4,26
60	57,32	53,47	55,4	2,73
120	50,32	47,79	49,05	1,78

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

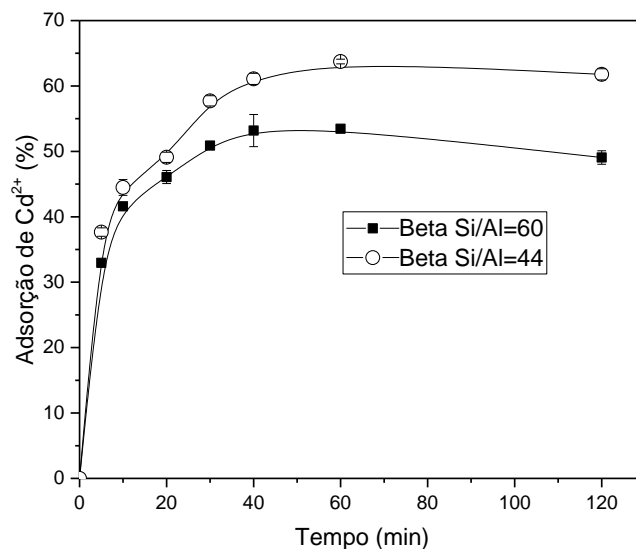
**Tabela 28:** Adsorção de cádmio (%) sob diferentes tempos de contato com a amostra Beta 44.

<b>Tempo (min)</b>	<b><math>\alpha_1</math> (%)</b>	<b><math>\alpha_2</math> (%)</b>	<b>(%)</b>	<b><math>\pm s</math></b>
5	38,11	37,21	37,66	0,64
10	43,63	45,34	44,49	1,21
20	48,55	49,65	49,1	0,78
30	57,17	58,18	57,67	0,71
40	61,69	60,48	61,08	0,85
60	63,99	63,49	63,74	0,35
120	62,18	62,39	62,29	0,14

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

Logo, os gráficos do grau de adsorção para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  são apresentados abaixo na Figura 20, referente ao ensaio para diferentes tempos de contato.

**Figura 20:** Adsorção dos íons de  $\text{Cd}^{2+}$  pelas zeólitas Beta 44 e Beta 60 no decorrer dos tempos de contato. Condições:  $m = 50 \text{ mg}$ ,  $V=120 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ .



Com base nos gráficos pode-se notar perfis muito parecidos entre as curvas, uma elevação no grau de adsorção até 40 minutos, após esse tempo, os valores se tornam praticamente constantes, indicando que o equilíbrio e a saturação dos sítios ativos foram atingidos. Novamente, as diferenças nos teores de Al nas estruturas parece não afetar o mecanismo de adsorção, apenas a quantidade adsorvida que pode ser atribuída, provavelmente, aos diferentes teores de Al presentes nos sólidos. A zeólita Beta 44 adsorveu pouco mais 60%, enquanto que o sólido Beta 60 resultou em pouco mais de 50% de adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$ .

Resultados semelhantes foram descritos por Sprynskyy et al. (2006) no estudo do mecanismo de seleção de metais pesados ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , e  $\text{Cd}^{2+}$ ) na adsorção com a zeólita clinoptilolita. A adsorção máxima foi estabelecida com 30 minutos de contato. Rao et al. (2006) relataram no estudo da adsorção e dessorção de cádmio pela zeólita 4A, zeólita 13X e bentonite, sendo que mais de 70% de sorção ocorreu dentro de 20 min e o equilíbrio foi alcançado em cerca de 90 min para os três adsorventes.

Os resultados experimentais do desempenho da adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  após exposição de até 120 minutos as zeólitas Beta 60 ( $12,62 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e Beta 44 ( $10,55 \text{ mg.L}^{-1}$ ) são apresentados a seguir nas Tabelas 29 e 30. Os experimentos foram realizados em duplicata e apresentaram repetibilidade com baixo erro de análise.

**Tabela 29:** Adsorção de cobre em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes tempos de contato para a amostra Beta 60 .

Tempo min	A <sub>1</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	A <sub>2</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	$\bar{x}$ $\text{mg.L}^{-1}$	$\pm s$
5	8,91	8,28	8,60	0,44
10	8,06	7,71	7,89	0,25
20	7,64	7,35	7,50	0,21
30	7,41	6,59	7,00	0,58
40	7,52	6,73	7,13	0,55
60	7,13	7,47	7,30	0,24
120	7,52	6,49	7,01	0,73

Nota: A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> = concentrações das alíquotas após o período de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

**Tabela 30:** Adsorção de cobre em  $\text{mg.L}^{-1}$  sob diferentes tempos de contato para a amostra Beta 44.

Tempo (min)	A <sub>1</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	A <sub>2</sub> $\text{mg.L}^{-1}$	$\bar{x}$ $\text{mg.L}^{-1}$	$\pm s$
5	8,28	8,60	8,44	0,44
10	7,71	7,89	7,80	0,25
20	7,35	7,50	7,42	0,21
30	6,59	7,00	6,79	0,58
40	6,73	7,13	6,93	0,55
60	7,47	7,30	7,38	0,24
120	6,49	7,01	6,75	0,73

Nota: A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> = concentrações das alíquotas após o período de adsorção,  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

Com base nas concentrações médias apresentadas nas tabelas anteriores, é possível notar que a adsorção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta com o passar do tempo e, a partir dos 40 minutos, esses valores se mantêm quase constantes.

Determinou-se o grau de adsorção da espécie metálica em cada intervalo para as amostras, igualmente como nos ensaios anteriores. Os resultados experimentais de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas soluções com as zeólitas, após exposição prolongada de 120 minutos, são apresentados nas Tabelas 31 e 32 a seguir, juntamente com a média dos valores de adsorção e o desvio padrão da média.

**Tabela 31:** Adsorção de cobre em mg.L<sup>-1</sup> em diferentes tempos de contato para a amostra beta 60.

<b>Tempo (min)</b>	<b><math>\alpha_1</math> %</b>	<b><math>\alpha_2</math> %</b>	<b><math>\bar{x}</math> %</b>	<b><math>\pm s</math></b>
5	30,41	30,60	30,51	0,13
10	37,03	35,39	36,21	1,16
20	40,29	38,43	39,36	1,31
30	42,10	44,79	43,44	1,91
40	41,24	43,50	42,37	1,60
60	44,33	37,42	40,87	4,89
120	41,24	45,62	43,43	3,11

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

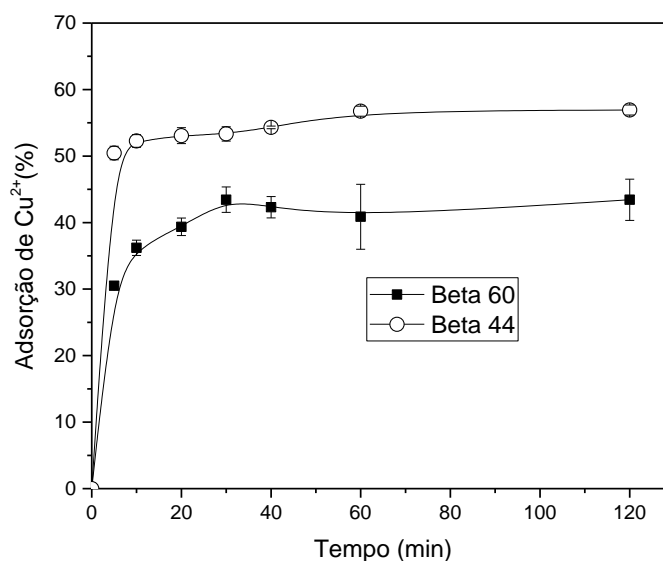
**Tabela 32:** Adsorção de cobre em mg.L<sup>-1</sup> em diferentes tempos de contato para a amostra Beta 44.

<b>Tempo (min)</b>	<b><math>\alpha_1</math> (%)</b>	<b><math>\alpha_2</math> (%)</b>	<b><math>\bar{x}</math> (%)</b>	<b><math>\pm s</math></b>
5	49,73	51,17	50,45	1,02
10	51,60	52,95	52,27	0,95
20	52,22	53,92	53,07	1,20
30	52,58	54,10	53,34	1,08
40	54,17	54,45	54,31	0,20
60	56,22	57,29	56,75	0,76
120	57,46	56,4	56,93	0,75

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral, s = desvio padrão da média.

Logo, os gráficos do grau de adsorção para os íons Cu<sup>2+</sup> são apresentados como se segue abaixo na Figura 21, referente ao ensaio para diferentes tempos de contato.

**Figura 21:** Adsorção dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  pelas zeólitas Beta 44 e Beta 60 no decorrer dos tempos de contato. Condições:  $m=50$  mg,  $V=120$  mL,  $\text{pH}=5,5$  e concentração  $\approx 10$   $\text{mg.L}^{-1}$ .



Através do gráfico, pode-se notar uma pequena diferença nos perfis das duas curvas. A zeólita Beta 44 praticamente atingiu o equilíbrio após 10 min com adsorção máxima entre 52-56%. Em contrapartida, a adsorção com a zeólita Beta 60 atingiu o equilíbrio após 30 min, com máximo de adsorção em torno de 43%. Nesse caso, é possível que a Beta 44, por possuir mais Al em sua estrutura, esses sítios estejam mais facilmente acessíveis em comparação com a Beta 60 que, por possuir menor teor desse elemento, pode apresentar sítios mais internos necessitando de maior difusão dos íons. O íon hidratado de  $\text{Cu}^{2+}$  por ser menor em comparação aos íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  mais facilmente acessa todos os sítios ativos da zeólita em menor tempo, atingindo o equilíbrio mais rapidamente.



## 5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

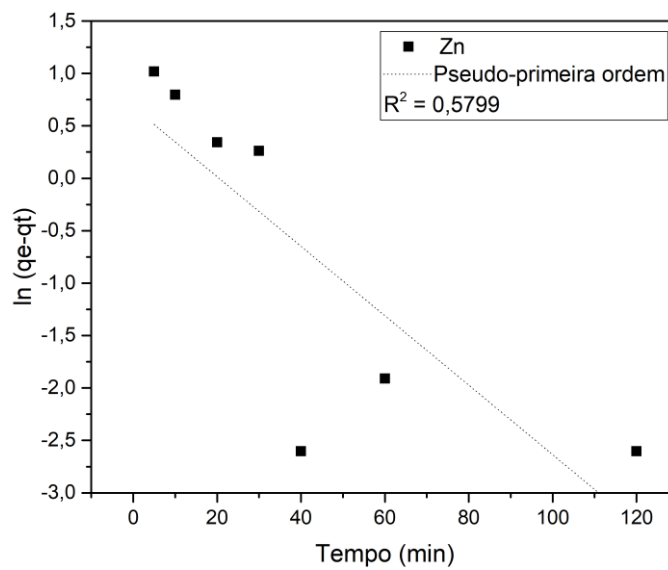
O estudo da cinética de adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pelas zeólitas Beta 60 e Beta 44 foram obtidos a partir dos resultados dos estudos com o tempo de contato apresentado acima.

Os valores das taxas de reação de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ( $k_1$ ,  $k_2$ ) foram obtidos a partir dos modelos cinéticos de sorção (eq. 02 e eq. 04, respectivamente) e utilizados para correlacionar dados experimentais sobre o material adsorvente.

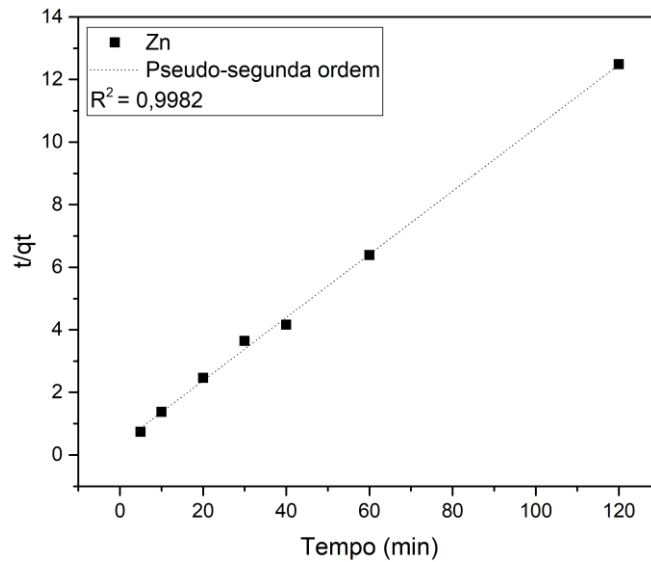
Foram elaborados para as duas amostras de zeólita Beta, os gráficos lineares entre  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  referente ao modelo de reação de pseudo-primeira ordem para os três metais estudados, a fim de determinar a constante de velocidade  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ), a quantidade de íons sorvidos no equilíbrio ( $q_e$ ) e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ). Para fins de comparação, também foram elaborados gráficos do modelo de pseudo-segunda ordem para os metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . O mesmo foi plotado a partir da relação entre  $t/q_t$  ( $\text{min.g.mg}^{-1}$ ) e  $t$  (min). Os valores das constantes  $k_1$ ,  $k_2$  e  $q_e$  foram calculadas a partir da inclinação e interceptação da reta.

As Figuras 22 a 33 apresentam os gráficos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os metais  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Verificou-se que os melhores ajustes aos dados experimentais, para todos os metais estudados, foram obtidas pelo modelo de pseudo-segunda ordem para a Beta 44 e Beta 60, respectivamente.

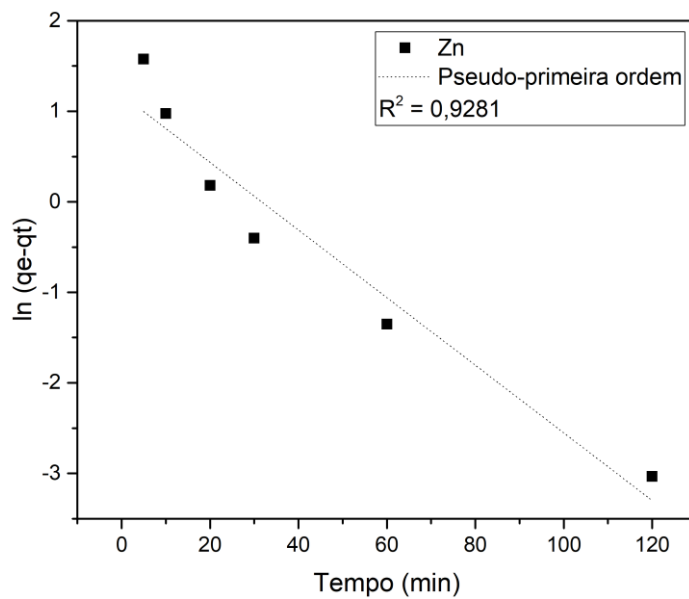
**Figura 22:** Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 60.



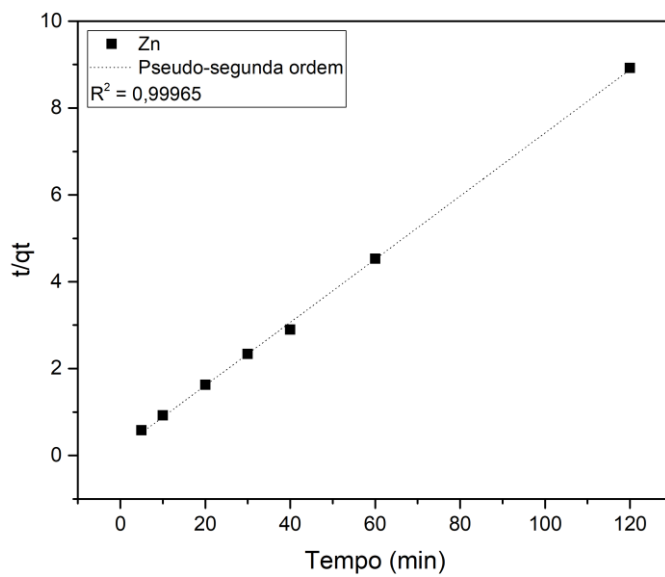
**Figura 23:** Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 60.

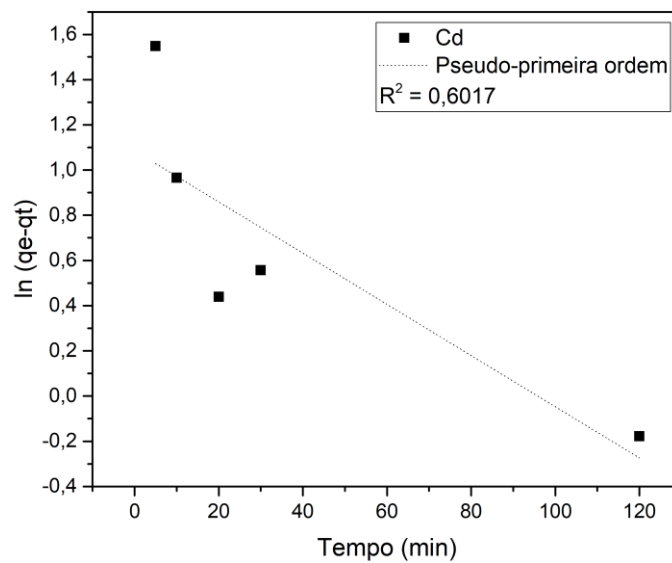
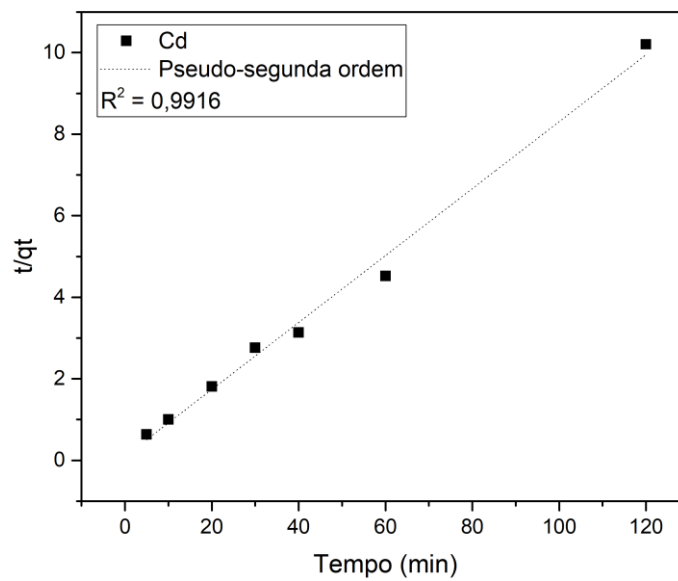


**Figura 24:** Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 44.

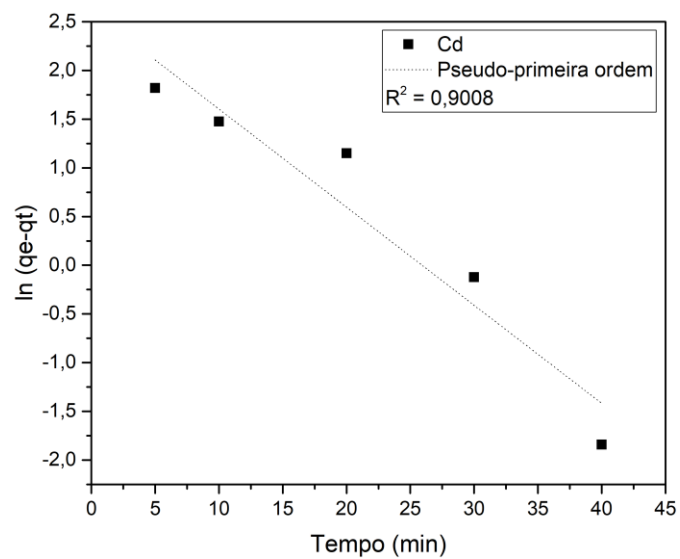


**Figura 25:** Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 44.

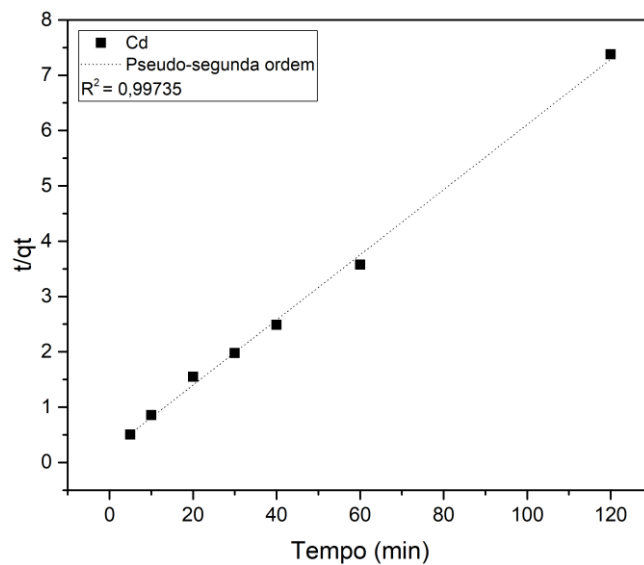


**Figura 26:** Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pela zeólita Beta 60.**Figura 27:** Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pela zeólita Beta 60.

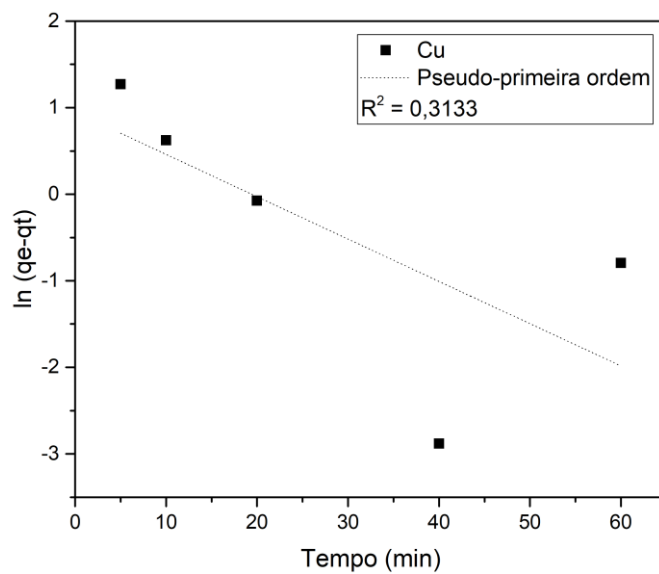
**Figura 28:** Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pela zeólita Beta 44.



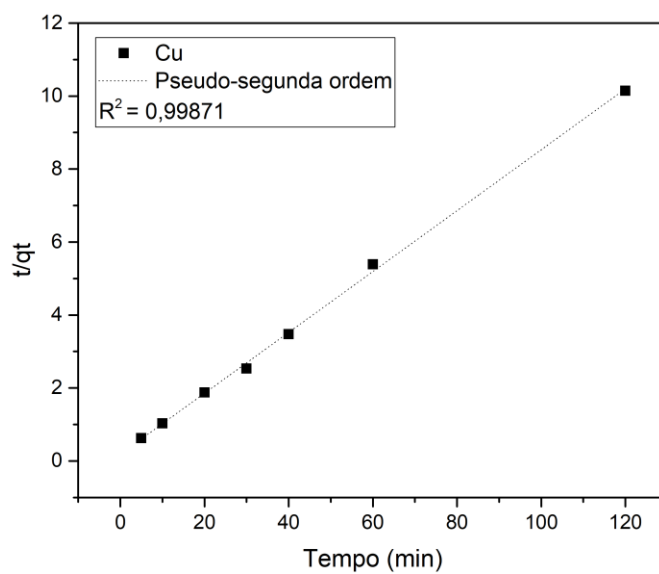
**Figura 29:** Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pela zeólita Beta 44.



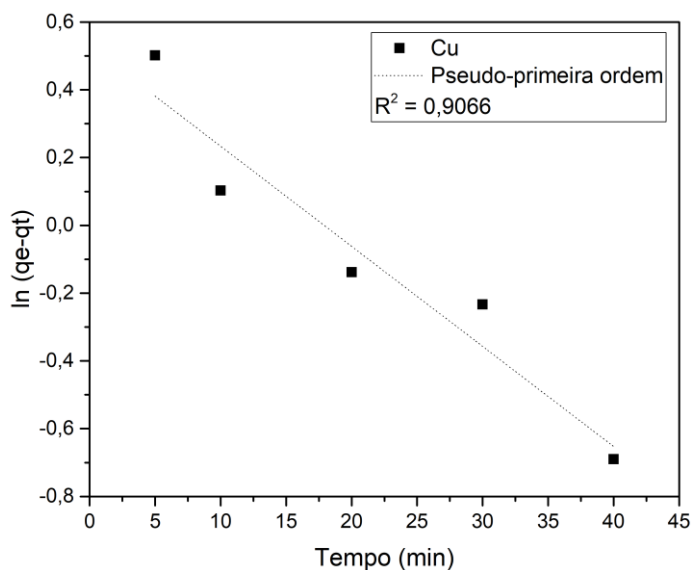
**Figura 30:** Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 60.



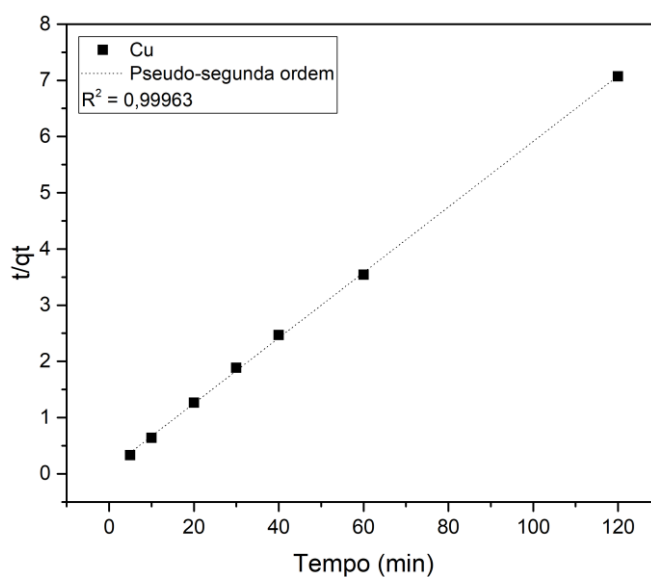
**Figura 31:** Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 60.



**Figura 32:** Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 44.



**Figura 33:** Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 44.



As constantes e demais variáveis das equações cinéticas foram calculadas utilizando os dados experimentais obtidos a partir da inclinação e interceptação das regressões lineares dos modelos e são apresentadas na Tabela 33. Pode-se notar que o valor de  $q_e$  experimental é bem próximo do valor de  $q_e$  teórico para o modelo de pseudo-segunda ordem, para os três metais investigados, em relação aos valores obtidos para equação de pseudo-primeira ordem, com ambas as estruturas Beta.

**Tabela 33:** Variáveis das equações de pseudo-primeira e pseudo segunda ordem para a amostra Beta 44.

	Metal	$q_e$ exp. $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
			$q_e$ teórico $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_1$ $\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e$ teórico $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_2$ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$R^2$
Beta 44	Cd	16,08	0,90	2,61	0,9008	16,98	0,016	0,9973
	Cu	16,67	0,97	0,53	0,9066	17,16	0,039	0,9996
	Zn	13,50	0,96	1,18	0,9281	13,75	0,034	0,9996
Beta 60	Cd	12,45	0,99	1,08	0,6017	12,29	0,043	0,9916
	Cu	12,09	0,95	0,94	0,3133	11,99	0,038	0,9987
	Zn	9,54	0,97	0,68	0,5799	9,90	0,029	0,9982

Nota:  $q_e$  = quantidade de metal adsorvida no equilíbrio,  $K_1$  e  $k_2$  = taxas das equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem,  $R^2$  = coeficiente de correlação.

De acordo com os dados obtidos, observa-se que a adsorção dos cátions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são regidas pela taxa  $K_2$ , para ambas as estruturas. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é baseado na capacidade de adsorção em fase sólida, assumindo que a taxa de reação depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (Ho e McKay, 1999). Ela descreve a sorção química, logo, considera-se que o processo envolve forças de valência com a troca de íons ou a formação de ligações covalentes. No presente trabalho, a troca iônica é o processo em questão. Resultados semelhantes têm sido observados em outros estudos, como o realizado por Varank et al. (2014) que analisou a cinética e o equilíbrio na remoção de íons de metais pesados (Ni, Pb e Zn) com adsorventes naturais (zeólita, bentonita e argila) de baixo custo. Os mesmos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram aplicados. Os dados experimentais mostraram melhor ajuste para a equação de pseudo-segunda ordem com consideráveis coeficientes de correlação para os metais Ni, Pb e Zn. Stojakovic et al. (2011) estudaram a sorção de zinco pelas clinoptilolitas servias naturais e aplicaram os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. O melhor ajuste foi obtido pela equação de pseudo-segunda ordem. Chen et al. (2017) investigaram o desempenho e os mecanismos da remoção de íons Cd (II) e Pb (II) a partir de soluções aquosas por adsorvente mineral sintético. Os resultados indicam que o processo de adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segundo ordem. Bao et al. (2013) investigou a remoção de



$\text{Cu}^{2+}$  a partir de soluções aquosas usando zeólita Na-A de Óleo Shale Ash. Os dados cinéticos melhor se ajustaram à equação de pseudo-segunda ordem.

Os resultados dos valores de  $q_{\text{exp}}$  estão em concordância com os resultados obtidos em função do tempo de contato, onde verificou-se que a amostra Beta 44 foi mais efetiva do que a Beta 60 para todos os metais estudados. Verificou-se também, através dos valores de  $q_{\text{exp}}$ , que a adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  foram muitos próximos, confirmados pelos valores de  $q_{\text{teóricos}}$  obtidos pela equação de segunda ordem, enquanto que a adsorção de zinco foi sempre menor. Geralmente as diferentes capacidades de adsorção de metais por adsorventes podem ser explicados por: i) tamanho do íon hidratado (FUNGARO e SILVA, 2002; KARAPINAR e DONAT 2009; ERDEM et al. 2004) e/ou ii) energia de hidratação dos íons. Os íons metálicos com menor raio iônico hidratado têm maior acesso à superfície do adsorvente, difundindo-se mais facilmente e acessando os sítios ativos localizados em cavidades menores dentro de seus poros. Em contrapartida, a presença de íons com um maior raio iônico hidratado tem maior dificuldade de difusão aos sítios de troca iônica. Comparando-se os raios dos íons hidratados das espécies estudadas;  $\text{Zn}^{2+}$  (4,3 Å),  $\text{Cd}^{2+}$  (4,26 Å) e  $\text{Cu}^{2+}$  (4,19Å), o zinco apresenta o maior valor (SPOSITO, 1989) e essa observação é consistente com a menor adsorção do metal. No entanto, ao comparar as quantidades de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  adsorvidos ( $q_{\text{exp}}$ ) sobre as zeólitas, verificou-se que os valores obtidos foram similares para esses metais. Se fosse somente considerar o tamanho do íon hidratado, era de se esperar maior quantidade de íons cobre adsorvidos. Dessa forma, somente o raio hidratado pode não ser suficiente para explicar esse efeito.

Analisando-se os valores de energia de hidratação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  (-1806 KJ.mol<sup>-1</sup>),  $\text{Cu}^{2+}$  (-2100 KJ.mol<sup>-1</sup>) e  $\text{Zn}^{2+}$  (-2044 KJ.mol<sup>-1</sup>), observa-se que o íon  $\text{Cu}^{2+}$  apresenta maior energia de hidratação enquanto que o íon  $\text{Cd}^{2+}$  apresenta o menor valor. Esses valores indicam que os íons cobre tendem a permanecer em solução, enquanto que os íons cádmio apresentam menor tendência. Dessa forma, a energia de hidratação deve estar contribuindo juntamente com o tamanho do íon hidratado do metal na capacidade de adsorção similar dos íons cobre e cádmio pela zeólita Beta. Os íons  $\text{Zn}^{2+}$  por apresentar maior raio iônico hidratado e elevada energia de hidratação explica a menor capacidade de adsorção.

A capacidade do metal em ser retido pelo adsorvente pode também estar relacionada a outros fatores, como por exemplo, às condições experimentais, às

diferentes propriedades das espécies metálicas e à afinidade com os sítios de adsorção (BASTA e TABATABAI, 1992; MCBRIDE, 1989). Assim, o metal que apresenta a maior eletronegatividade exibe conseqüentemente, a maior retenção pelo adsorvente. Já as espécies metálicas com o maior potencial iônico podem ser fortemente adsorvidas pelos sítios de sorção exibindo alta densidade carregada negativamente (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006).

Langella et al. (2000) estudou a seletividade da clinoptilolita e constatou que a adsorção de espécies metálicas por esse material segue a teoria de Eisenmann (1962). Segundo essa teoria, a adsorção de íons de metais alcalinos pode ser explicada pela energia de hidratação iônica e de ligação eletroestática. Sherry (1979) e Colella (1996) estenderam a teoria para íons divalentes, constatando que a maior adsorção de um metal por um material zeolítico, depende da energia livre de hidratação dos íons. Portanto, metais com elevada energia de hidratação, tendem a permanecer em solução. Os cátions em solução aquosa devem perder parte de suas águas de hidratação para possibilitar sua entrada na estrutura da zeólita e, conseqüentemente, o acesso aos sítios de troca, o que acaba favorecendo os cátions com menor energia de hidratação.

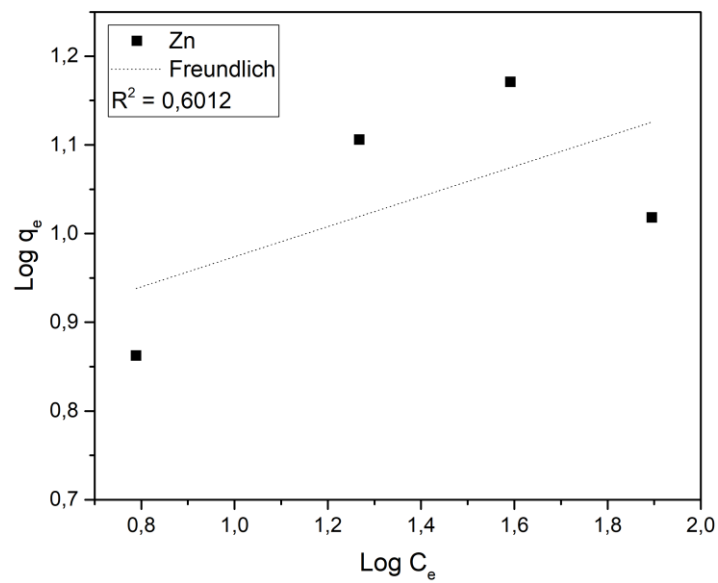
Diante disso, diferentes seqüências de afinidade podem surgir, sendo praticamente impossível estabelecer uma seqüência universal.

## 5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

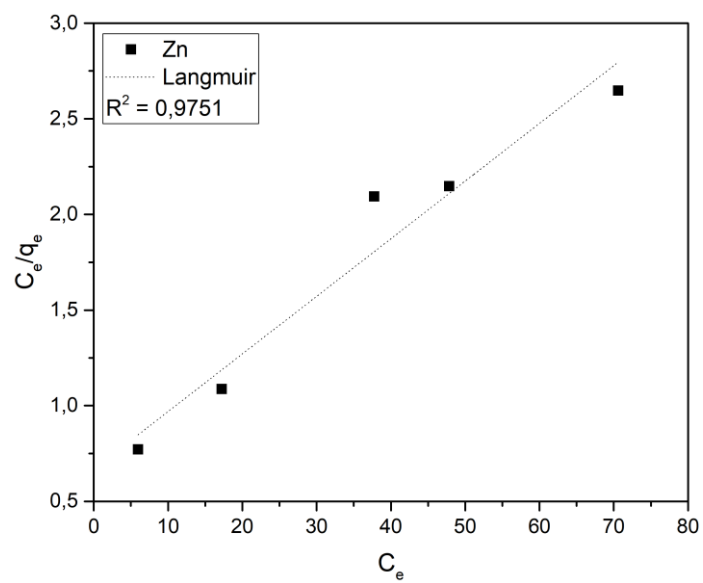
Isotermas de adsorção são curvas que descrevem o fenômeno que rege a retenção ou mobilidade de espécies em fase aquosa para uma fase sólida (Limousin e Allen, 2007 e 2004). Assim, para melhor compreensão do processo de adsorção dos íons metálicos  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  pelos materiais zeolíticos Beta 60 e Beta 44, foram aplicados os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais.

A partir dos dados obtidos através do estudo da concentração inicial do metal, levantou-se as isotermas de Langmuir e Freundlich, a partir das Equações 06 e 09, que são apresentadas nas Figuras 34 a 45.

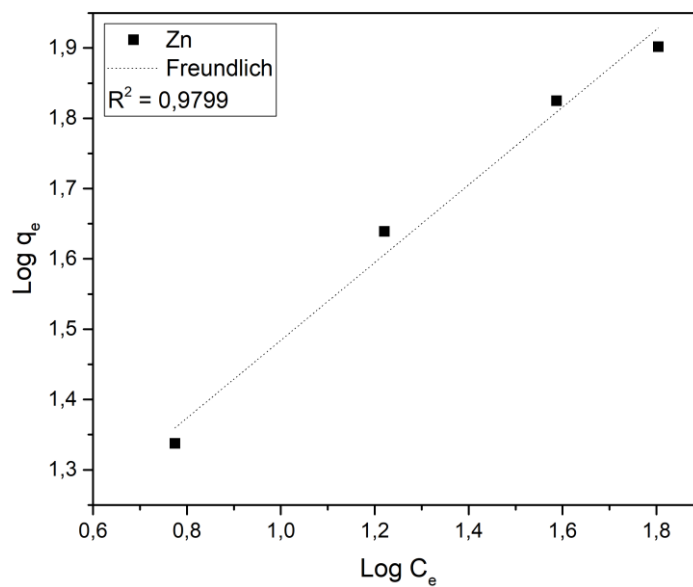
**Figura 34:** Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 60.



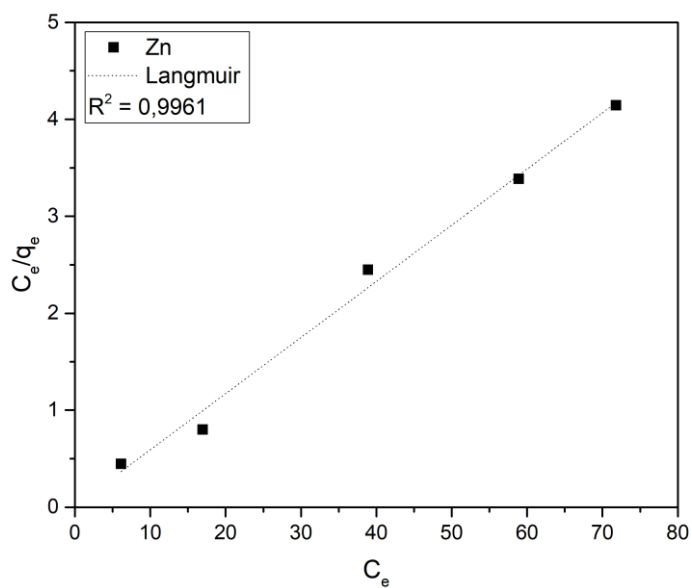
**Figura 35:** Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 60.



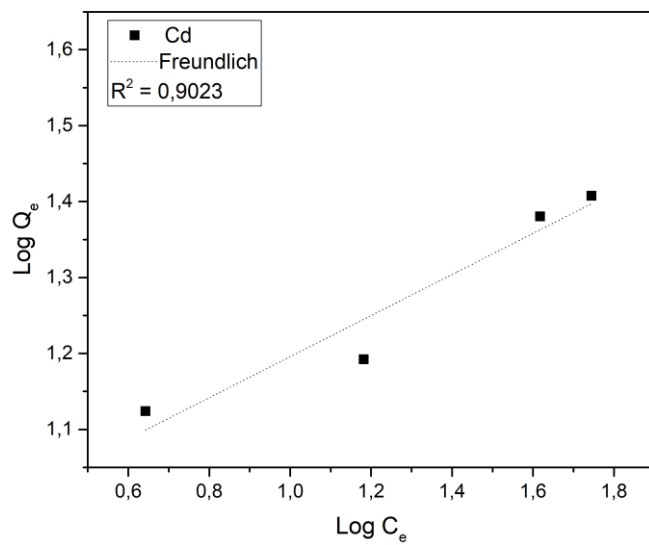
**Figura 36:** Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 44.



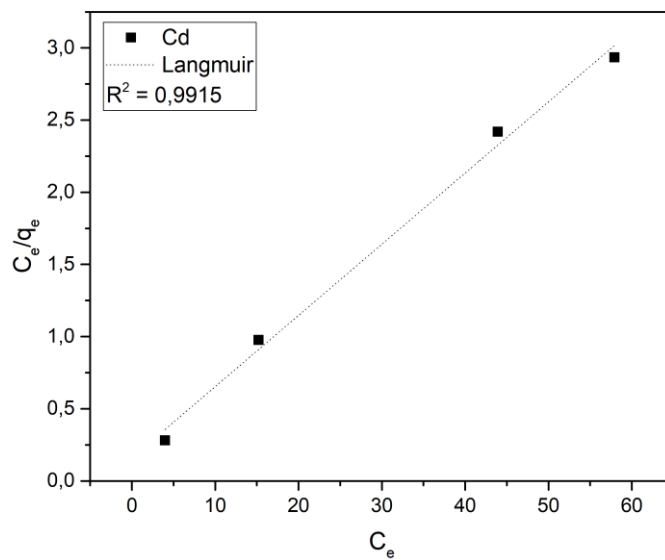
**Figura 37:** Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 44.



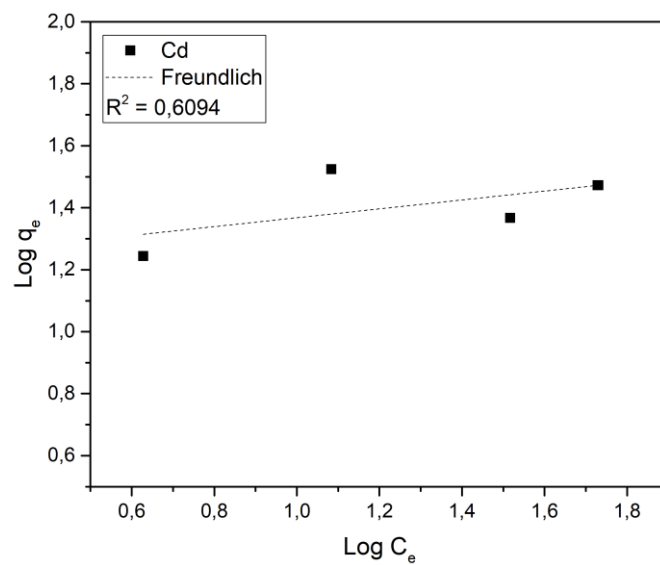
**Figura 38**: Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $Zn^{2+}$  pela zeólita Beta 60.



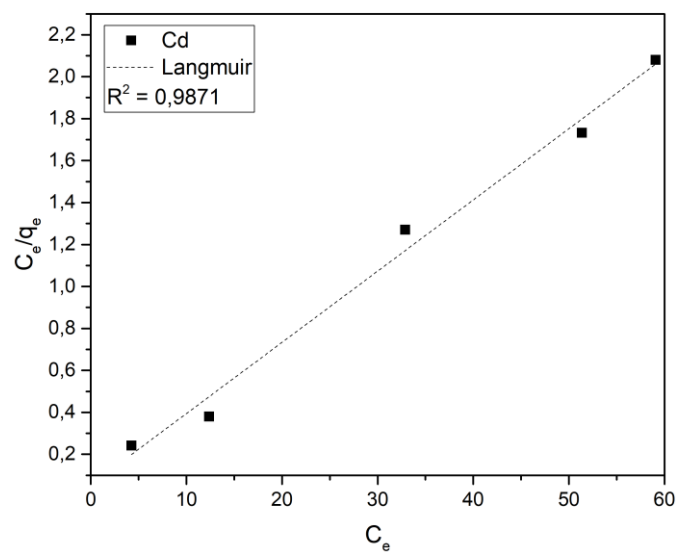
**Figura 39**: Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $Cd^{2+}$  pela zeólita Beta 60.



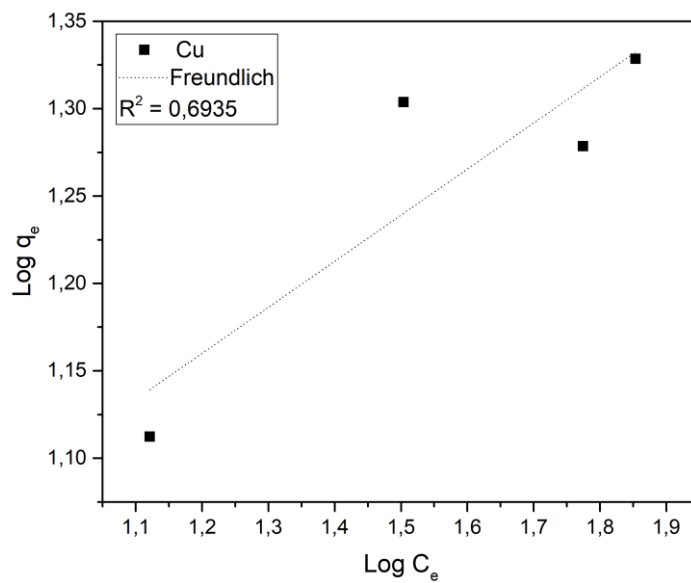
**Figura 40:** Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pela zeólita Beta 44.



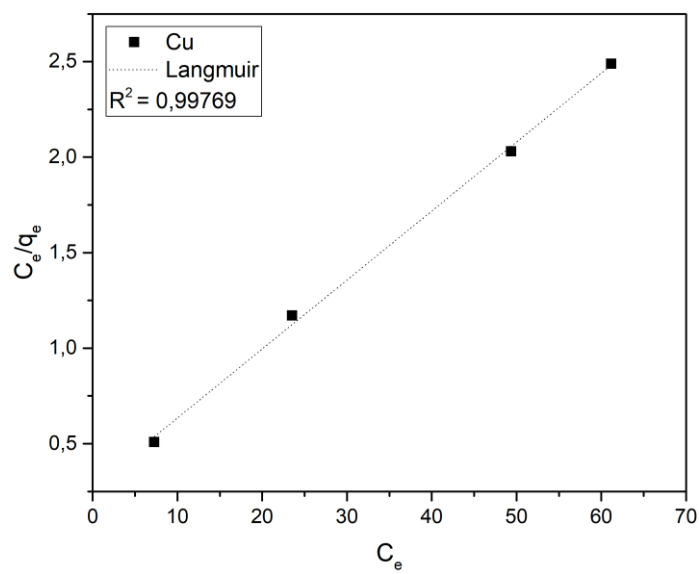
**Figura 41:** Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pela zeólita Beta 44.



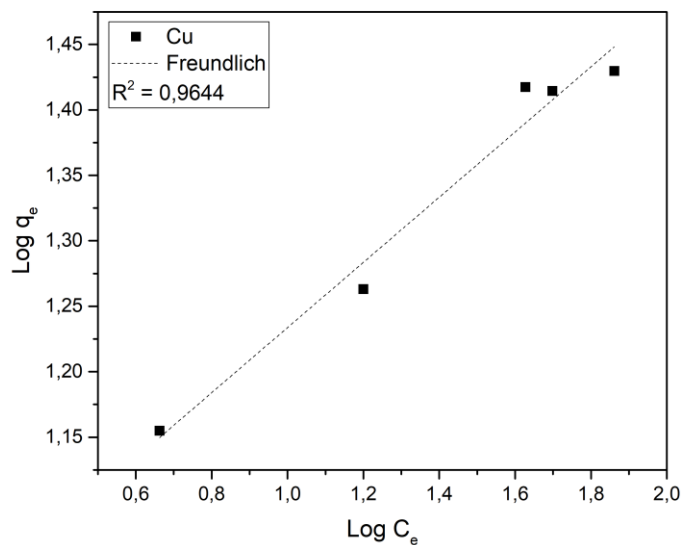
**Figura 42:** Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 60.



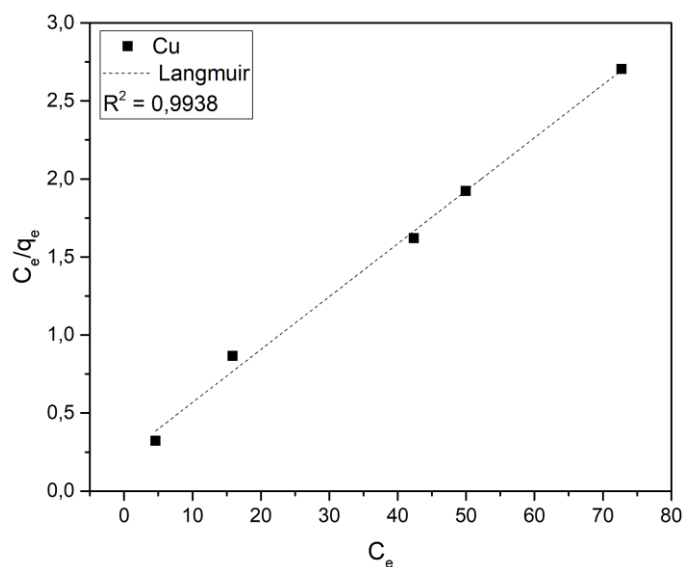
**Figura 43:** Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 60.



**Figura 44:** Isoterma de adsorção de Freundlich para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 44.



**Figura 45:** Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela zeólita Beta 44.



A partir da análise dos gráficos e dos coeficientes de correlação, observa-se que para ambas as zeólitas Beta, a Isoterma de Langmuir foi o modelo mais adequado para o sistema de sorção dos metais Cádmio, Cobre e Zinco.

Analisando os dados da Tabela 34, nota-se que a capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) foi obtida pelo Cádmio, seguido do Cobre e por último, o Zinco, tanto para a zeólita Beta 60, quanto para a zeólita Beta 44. Esse comportamento está em concordância com os testes de adsorção realizados em sistema monoelementar, cujo processo foi governado, principalmente, pela energia de hidratação dos cátions, de



modo que o Cádmiu por possuir a menor energia, sofreu a maior retenção pelos materiais adsorventes.

**Tabela 34:** Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para os metais Cd, Cu e Zn.

		Langmuir			Freundlich	
		R <sup>2</sup>	Q <sub>m</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )
Beta 44	Cd	0,9871	0,62	0,05	0,6094	16,77
	Cu	0,9938	0,30	0,11	0,9644	9,78
	Zn	0,9961	0,18	0,17	0,9799	8,54
Beta 60	Cd	0,9915	0,31	0,14	0,9023	7,01
	Cu	0,9977	0,29	0,21	0,6935	6,92
	Zn	0,9751	0,04	0,40	0,6012	5,50

Nota: R<sup>2</sup> = coeficiente de correlação, Q<sub>m</sub> = capacidade de adsorção máxima, R<sub>L</sub> = fator de separação, K<sub>F</sub> = constante relacionada a capacidade de adsorção do adsorvente

O parâmetro R<sub>L</sub>, denominado parâmetro de equilíbrio ou fator de separação, calculado pela equação 07, pode expressar as características essenciais da Isoterma de Langmuir, possibilitando avaliar a forma da isoterma. Ao analisar os valores do fator de separação (R<sub>L</sub>) dos metais Cd, Cu e Zn, nota-se que todos apresentaram adsorção favorável com um valor de R<sub>L</sub> < 1.

A constante K<sub>F</sub> se refere a afinidade do material pelo adsorvato, sendo assim, obteve-se os maiores valores para o cádmio, seguido do cobre e zinco, para as duas zeólitas estudadas. Segundo Tran et al. (2017), embora essa variável não seja definido como a capacidade máxima de adsorção (Q<sub>m</sub>) os valores devem ser da mesma ordem. Logo, os resultados obtidos para essa constante são coerentes com a ordem obtida pelo Q<sub>m</sub>.

Assim, o modelo de Isoterma de Langmuir sugere que um número fixo de sítios acessíveis estão disponíveis na superfície do adsorvente e possuem a mesma energia, sugere também que o processo é reversível, a adsorção ocorre em monocamada e não há interação entre espécies de adsorvato. (TRAN et al., 2017).

Resultados semelhantes podem ser encontrados na literatura. O estudo realizado por Zanin et al. (2016) teve como objetivo avaliar o uso da zeólita natural de clinoptilolita (CL) como adsorvente para remoção de metais pesados em águas residuais da indústria gráfica. As experiências de adsorção foram realizadas com a zeólita CL para cobre (II), cromo (III) e ferro (III), de modo a determinar as constantes de equilíbrio e os modelos cinéticos. O modelo de Langmuir forneceu o melhor ajuste de

isotermas de adsorção para cromo e cobre, enquanto o modelo de Freundlich foi o melhor para o ferro (ZANIN et al., 2016). Os mesmos modelos de isotermas também foram aplicadas ao estudo da adsorção de Zn em zeólitas NaA e NaX, investigada por Nibou et al., (2010). Os modelos de Freundlich e Langmuir foram aplicados e o equilíbrio de adsorção seguiu o modelo de Langmuir. No estudo do processo de adsorção de cádmio e cobre usando zeólita jordaniana natural como adsorvente realizado por Taamneh e Sharadqah, os dados experimentais foram correlacionados com a fórmula empírica de Freundlich e Langmuir e estimados experimentalmente. A capacidade da zeólita para eliminar o cádmio e o cobre foi melhor estimada pela fórmula empírica da isoterma de Langmuir.

### 5.7 ADSORÇÃO EM SISTEMA COMPETITIVO

A adsorção em sistema competitivo também foi investigada a fim de verificar a seletividade do material zeolítico Beta 44 pelos cátions metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em solução multielementar. Essa zeólita foi escolhida por apresentar melhores resultados nos testes anteriores.

A presença de outros íons tem uma influência negativa no processo de adsorção. O desempenho do adsorvente depende do tipo e concentração dos cátions que coexistem na fase líquida e, mais importante, com a seletividade do material em sistema competitivo, quando em comparação com os metais investigados individualmente (WANG e CHEN, 2006). Assim, a presença de outros cátions na solução pode reduzir a capacidade de adsorção de cada metal, particularmente quando o mineral é mais seletivo para um dos concorrentes (MALAMIS, KATSOU e HARALAMBOUS, 2011).

Os resultados obtidos no estudo são apresentados na Tabela 35 e no gráfico da Figura 46 na forma de quantidade de metal adsorvido. Em alguns casos é interessante normalizar os resultados via quantidade adsorvida, pois as concentrações iniciais não são exatamente as mesmas.

**Tabela 35:** Grau de adsorção dos metais Cd, Cu e Zn em sistema competitivo.

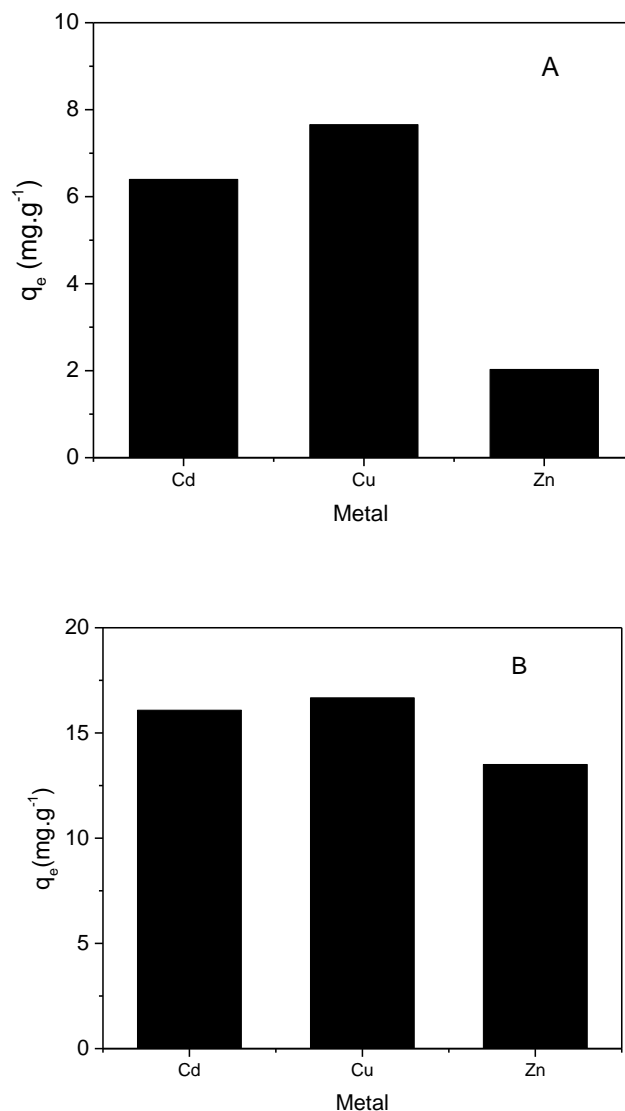
<b>Ensaio Multielementar</b>						
<b>Metal</b>	<b><math>\alpha_1</math> (%)</b>	<b><math>\alpha_2</math> (%)</b>	<b><math>\alpha_3</math> (%)</b>	<b><math>\bar{x}</math></b>	<b><math>\pm s</math></b>	<b><math>q_e</math> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>
Cd	22,95	21,92	23,59	22,82	084	6,40
Cu	34,15	36,22	33,34	34,57	1,45	7,66
Zn	15,23	14,19	16,05	15,16	0,93	2,03

Nota:  $\alpha$  = grau de adsorção  $\bar{x}$  = média amostral,  $s$  = desvio padrão da média,  $q_e$  = quantidade de metal adsorvido.

Segundo a Tabela 35 e a Figura 46A, a sequência de seletividade obtida foi dada pela maior quantidade e porcentagem adsorvida de  $\text{Cu}^{2+}$  seguida pelos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Para efeito de comparação, a Figura 46B apresenta os resultados da adsorção dos metais em sistema monoelementar obtidos a partir das condições similares aos testes multimetálicos, que foram descritos na Tabela 33 para a Beta 44.

Os resultados obtidos em sistema competitivo se diferem ligeiramente do monoelementar, uma vez que no sistema competitivo todos os metais são adsorvidos simultaneamente, logo, é de se esperar que os metais apresentem menor quantidade adsorvida em comparação ao sistema monometálico que apresenta somente um íon a ser retido. Por outro lado, no sistema monometálico, a adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  foram similares, tendência relativamente surpreendente, uma vez que era esperado uma adsorção maior em relação aos íons cádmio. Nesse caso, atribuiu-se que exista, além da questão do raio do íon hidratado, o efeito da energia de hidratação dos íons que, no caso dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ , é maior do que os demais estudados, dificultando a ruptura das moléculas de água e conseqüente adsorção sobre a zeólita. Por outro lado, no sistema multimetálico, a adsorção foi mais significativa para os íons cobre frente aos demais metais. Nesse caso, a questão do raio iônico hidratado parece ser o efeito principal que governa a adsorção. De fato, em sistemas multimetálicos que contenham metais com a mesma valência, a seletividade geralmente aumenta com uma redução no raio iônico hidratado (Malamis e Katsou, 2013).

**Figura 46:** (A) Quantidade adsorvida dos metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pela zeólita Beta 44 em sistema competitivo e (B) Quantidade adsorvida dos metais em sistema monoelementar.



Outros estudos apresentaram resultados semelhantes, onde o material adsorvente reteve mais uma espécie do que as outras. Na investigação realizada por Panayotova e Velikov (2006), os resultados indicaram que a maior seletividade da clinoptilolita para o chumbo contribuiu para uma redução significativa da adsorção de Ni, Cu e Zn quando esses metais coexistem, sendo a menor retenção observada para o metal Zn. Ouki e Kavannagh (2004) investigaram a performance de zeólita chabazita para a adsorção a em soluções aquosas multimetálicas e descobriram que a sequência de seletividade da zeólita era  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Ni}$ .

Outra comparação que pode ser feita, no presente trabalho, entre os ensaios em sistema monoelementar e competitivo são os percentuais de retenção dos metais. A adsorção foi menor para as três espécies metálicas no sistema multielementar.

A maioria dos estudos mostra que a adsorção em minerais diminui na presença de outros cátions. Jha et al. (2005) descobriram que a adsorção de Ni e Cu sobre o um composto formado de uma zeólita de carbono ativado diminui quando os dois metais coexistem na mesma solução, enquanto essas diminuições se tornam mais significativas quando o Cd é adicionado na solução.

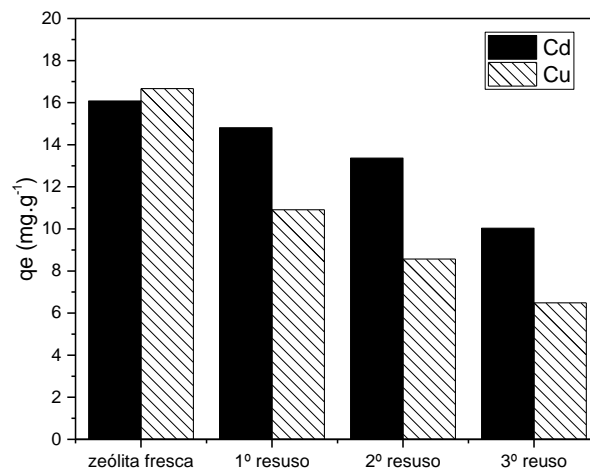
## 5.8 REGENERAÇÃO DAS ZEÓLITAS

O estudo da regeneração da zeólita Beta 44 foi realizado com o intuito de verificar a possibilidade de reutilização do sólido em novos processos de adsorção. Foram realizados três testes com os metais Cádmi e Cobre com o material regenerado. Vale ressaltar que para cada teste o sólido era recuperado por filtração, lavagem e troca iônica com a solução de nitrato de sódio  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  por 24h .

De acordo com a quantidade de metal adsorvido após diversos ciclos de regeneração (Figura 47), nota-se uma queda na adsorção de ambos os metais. A queda no potencial adsorptivo é possivelmente explicada pelo fato dos poros estarem saturados mais rapidamente e, também, pode não estar ocorrendo a troca iônica total dos íons cádmio e cobre durante a regeneração com íons sódio. Esse comportamento também foi verificado nos estudos de regeneração da zeólita Y após a adsorção das espécies  $\text{Cr}^{3+}$ , onde verificou-se uma queda na capacidade de regeneração dessa zeólita devido a dificuldade de troca dos íons cromo por sódio (BELINCANTA, 2002, OLIVEIRA, 2017).

Na Figura 47 verifica-se que a queda na quantidade adsorvida para os íons cobre é mais acentuada do que para os íons cádmio. Embora não tenha evidências, é possível que os íons hidratados de cobre tenham interação iônica mais forte do que os íons cádmio sendo mais difícil a troca catiônica com íons  $\text{Na}^+$ . Isso significa que a troca iônica por íons sódio é facilitada para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  resultando numa maior capacidade regenerativa do sólido.

**Figura 47:** Quantidade adsorvida de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  com zeólita Beta 44 após vários ciclos



Logo, mesmo apresentando uma ligeira queda na capacidade de adsorção após cada ciclo, a zeólita Beta mostra-se extremamente interessante para aplicações futuras em recuperação de metais pesados a partir de soluções aquosas. Os resultados indicam que a zeólita Beta pode ser reutilizada no processo de adsorção dos metais Cádmio e Cobre possibilitando uma redução nos custos de sua aplicação e minimizando também a geração de resíduos, tornando-se assim, uma alternativa sustentável para remediação ambiental.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base no estudo, verificou-se o sucesso na síntese das zeólitas Beta 44 e Beta 60 e a eficácia desses materiais na remoção dos metais pesados Cádmio, Cobre e Zinco.

Os testes experimentais demonstraram que o pH e a concentração inicial das soluções tiveram influência na adsorção dos cátions. Verificou-se que o pH ideal para adsorção das espécies foram seus valores naturais, aproximadamente 5,5 para zinco e cobre e em torno de 5,0 para o cádmio. O melhor desempenho de adsorção foi obtido com concentração inicial de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  para todos os cátions estudados para ambas as estruturas Beta.

Em relação ao tempo de contato, os resultados dos testes de adsorção com as zeólitas Beta 44 indicam que curtos períodos de tempo são suficientes para saturar os sítios das zeólitas, mostrando-se extremamente interessantes em aplicações práticas. A zeólita Beta 44 apresentou maior retenção dos metais quando comparada a Beta 60, indicando que o teor de alumínio na estrutura do adsorvente pode estar contribuindo no processo.

Usando-se o sistema monoelementar, as quantidades adsorvidas para os íons cobre e cádmio foram bem similares, mesmo o íon cobre apresentando menor raio iônico hidratado. Nesse caso, a energia de hidratação pode estar contribuindo significativamente no processo, sendo que o íon hidratado cádmio apresenta menor energia de hidratação dentre os metais estudados. O  $\text{Zn}^{2+}$  por apresentar maior raio e elevada energia de hidratação, foi o que apresentou o pior desempenho. Entretanto, em sistema competitivo, a retenção mais significativa obtida para o cobre frente ao cádmio e zinco sugere que o tamanho do raio iônico hidratado teve maior influência no processo.

A Isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, bem como o modelo de equação da Cinética de pseudo-segunda ordem para ambos os materiais. Isso sugere que os íons estão sendo adsorvido em monocamada do material zeolítico e que a troca iônica é o processo que governa a adsorção.

O estudo da regeneração da nanoestrutura revelou que o sólido pode ser reutilizado por novos ciclos, levando a uma diminuição na geração de resíduos e no custo do processo.

Assim, pelo presente trabalho conclui que a zeólita Beta revelou-se um material promissor para a adsorção dos metais pesados Cádmio, Cobre e Zinco, e pode ser potencialmente útil para remediações ambientais práticas.



## 7. REFERÊNCIAS

AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 27, n. 2, p.315-319, 2004.

AGUADO, J.; ARSUAGA, J. M.; ARENCIBIA, A.; LINDO, M.; GASCÓN, V. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous sílica. *Hazardous Materials*, vol. 163, p. 213-221, 2009.

AGUIAR, Mônica; GUARINO, Amanda; SERPA, Alcides. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, Vol. 25, p. 1145-1154, 2002.

AKGÜL, M.; KARABAKAN, A.; ACAR, O.; YÜRÜM, Y. Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 94, p.99–104, 2006.

ANBIA, Mansoor; MOHAMMADI, Kaveh. Removal of Copper-phthalocyanine from Aqueous Solution by Cationically Templated MCM-41 and MCM-48 Nanoporous Adsorbents. *Chinese Journal of Chemistry*, Vol. 26, No. 11, p. 2051–2055, 2008.

ANJOS, William Lima dos. Síntese e caracterização da peneira molecular SAPO-34 para reação de obtenção de olefinas leves a partir de metanol. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo, 2011.

ARENDS, W. C. E.; SHELDON, R.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 36, p. 1114 – 1163, 1997.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. (eds). *Metais: Gerenciamento da toxicidade*. São Paulo: Editora Atheneu, p. 554, 2003.

BÁRCIA, Patrick da Silva; SILVA, José A. C., RODRIGUES, Alírio E. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.79, p. 145-163, 2005.

BASTA, N.T.; TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: III. Competitive adsorption. *Soil Science*, v.153, n.4, p.331-337, 1992.

BELINCANTA, Juliana et al. Avaliação da viabilidade de regeneração de colunas de zeólita NaY na troca iônica dinâmica de  $\text{Cr}^{3+}$ . *Acta Scientiarum*, v. 24, n. 6, p. 1673-1679. 2002.

BERNARDI, A.C. de C.; MONTE, M. B. de M.; PAIVA, P. R. P.; WERNECK, C. G.; HAIM, P.; POLIDORO, J. C. Potencial uso de zeólitas na agropecuária. *Embrapa Pecuária Sudeste*, São Carlos, São Paulo, 85, 2008.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, v. 18, n. 12, p. 1501-1507, 1984.

BLAUWHOFF, Peter M. et al. Zeolite is a catalysts in Industrial Processes. In: WEIKAMP, J. e PUPPE, L. *Catalysis and zeolite: Fundamentals and Applications*. Berlin: Springer, cap. 7, p. 437-538, 1999.

BRAGA, A. C. ; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 178, 2007.

BRANCO, P.de M.. *Dicionário de Mineralogia*. Porto Alegre: Editora UFRGS, 3ed. p. 362, 1987.

BOTKIN, D.; KELLER, E.. *Ciência Ambiental: Terra, um planeta vivo*, 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

CABRAL, R. P. B. et al. Síntese dos suportes zeólita Beta e sapo-5 destinados a reação de HCC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS, 3 ed., 2005, Salvador. *Anais.Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás*. 8 v. 3. p. 1-6, 2005.

CAMACHO, L. M.; DENG, S.; PARRA, R. R. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier, v. 175, p. 393-398, 2010.

CARVALHO, A. F. M. Síntese de zeólita “A” a partir de Diatomita como fonte de aluminossilicato. Natal, 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

CHOI, J. E.; KO, K.Y. Zeolite H-beta: an Efficient and Recyclable Catalyst for the Tetrahydropyranlation of Alcohols and Phenols, and the Deprotection of Tetrahydropyranyl Ethers. *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, v. 22, n. 11, p. 1177-1178, 2001.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. Ed. 1, São Paulo, Editora da USP. Moderna. 1981.

COLELLA, C. Ion-exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita*, v. 31, p. 554-562, 1996.

CORRÉA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Aipo-type zeolites: synthesis, characterization and catalytic properties. 1996.

ÇORUH, S.; SENEL, G.; ERGUN, O. N. A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal. *Journal of Hazardous Materials*. 180, p. 486 – 492, 2010.

ÇORUH, Semra. The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites. *Desalination* v. 225, p. 41–57, 2008.

EISENMAN, G. Cation selective glass electrodes and their mode of operation. *Biophysics Journal*, 2: 259-323, 1962.

EL-KAMASH A. M.; ZAKI, A. A.; GELEEL, A. E. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cádmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *Journal of Hazardous Materials*, v.127,p. 211-220, 2005.

ENZWEILER, H.; COUTINHO, E. B.; SCHWAAB, M. Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 17, n. 17, p. 3284-3292, 2014.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 280, p. 309-314.

ESFAHANI, S.; BAHADORY, M.; FAGHIHIAN, H. Modification of synthesized b-zeolite by ethylenediamine and moethanolamine for adsorption of  $Pb^{2+}$ . *Journal of Water Process Engineering*, v. 3, p. 62-66, 2014.

FARO, Tatiana Mello. Dinâmica molecular de zeólitos com matriz flexível. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

FEEMA; Poluição hídrica da Baía de Guanabara por metais pesados cromo e zinco, Rio de Janeiro, Brasil, 1992.

FELLENBERG, G.; Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental, Ed. Pedagógica e Universitária Ltda: São Paulo, 1980.

FIGUEIREDO, José Luiz; RIBEIRO, F. Lamôa. *Catálise Heterogênea*. 1. Ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 352, 1989. FRANCO, Gil César Pereira. Estudo sobre a síntese da zeólita Beta na presença de íons fluoreto. São Carlos, 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

GRECCO F., TARSO, S.; RANGEL, M. do C.. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Oxford: Pergamon, 1. ed., 1984.

GUISNET, Michel; RIBEIRO, Fernando Ramôa; VALE, Hugo. *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*. 2004.

GOYER, R. A Toxic effects of metal. In: Klaassers, C. D.; Amdur, M. O, Doull, J ed. Casarett and Doull's toxicology. 3<sup>o</sup> ed. Nova Iorque, Macmillan Publishing Company, p. 582 – 635, 1986.

HUANG, C. P.; HAO, Oliver J. Removal of some heavy metals by mordenite. Environmental Technology Letters, v. 10, p. 863-874, 1989.

IBRAHIM, H. S.; JAMIL, T. S.; HEGAZY, E. Z. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II Isotherm models. Journal of hazardous materials, v. 182, p. 842-847, 2010.

JAMIL, T.; IBRAHIM, H. S.; EL-MAKSOUH. A.; EL-WAKEEL, S. T. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: Optimum conditions. Desalination, v. 258, p. 34 – 40, 2010.

JAMIL, T.; IBRAHIM, H. S.; EL-MAKSOUH. A.; EL-WAKEEL, S. T. Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique. Solid State Sciences v.13, p1844-1851, 2011.

JAVADIAN, H., TAGHAVI, M. Application of novel Polypyrrole/thiol-functionalized zeoliteBeta/MCM-41 type mesoporous silica nanocomposite for adsorption of Hg<sup>2+</sup> from aqueous solution and industrial wastewater: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. Applied Surface Science v. 289, p. 487– 494, 2014.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. Química nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KUBIČKA, David; KIKHTYANIN, Oleg. Opportunities for zeolites in biomass upgrading—Lessons from the refining and petrochemical industry. Catalysis Today, 2014.

LANGELLA, A.; PANSINI, M.; CAPPELLETTI, P.; DE GENNARO, B.; GENNARO, M.; COLELLA, C. NH<sup>4+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> exchange for Na<sup>+</sup> sedimentar clinoptilolite, North Sardinia, Italy. Microporous and Mesoporous Materials, v. 37, p. 337–343, 2000.

LTAIEF, O. O.; SIFFERT, S.; FOURMENTIN, S.; BENZINA, M. Synthesis of faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: kinetic and equilibrium study. *Comptes Rendus Chimie*, article in press, 2015.

LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. Modificação de zeólitos para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

McBRIDE, M. B. *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, p 415, 1994.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science*, v.10, p.1-47, 1989.

MEYNBURG, G.; Holtz, C.; Goetz, D.; *Internat. Conf. - Heavy Metals in the Environment*, Hamburg, 1995.

MINTOVA, S.; VALTCHEV, V.; ONFROY, T.; MARICHAL, C.; KNÖZINGER, H.; BEIN, T. Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals. *Microporous and mesoporous materials*, v. 90, n. 1, p. 237-245, 2006.

MISAEILIDES, P. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, v. 144, p.15-18, 2011.

MISHRA, P. C.; PATEL, R. K. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 319–325, 2009.

MISONO M.; OCHIAI E.; SAYITO Y.; YONEDA Y. “A new dual parameter scale for the strength of Lewis acids and bases with the evaluation of their softness.” *J. Inorg. Nucl. Chem.* vol. 29, pp. 2685–2691, 1967.

MÜLLER, J. M. Desenvolvimento de zeólitas por desaluminização para desidratação de alcoóis. 2013. 128 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2013.

NEVES, P. J.; Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 1980.

OLIVEIRA, D. F. Síntese de nanoestruturas zeolíticas para adsorção de metais pesados. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2017.

OLIVEIRA, Erica Cristina. Nanoreatores Zeolíticos. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2003.

OLIVEIRA, Shirlei Aparecida de. Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa. Rio de Janeiro, 2011. 251 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

ÖREN, Ali Hakan; KAYA, Abidin. Factors affecting adsorption characteristics of  $Zn^{2+}$  on two natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, v. 131, n. 1, p. 59-65, 2006.

PAPROCKI, Alexandre. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina. Porto Alegre, 2009. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2009.

PASCALICCHIO, Áurea Aparecida Eleutério. Contaminação por metais pesados. Annablume, 2002.

PERIC, J.; TRGO, M.; MEDVIDOVIC, N. V. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite-a comparison of adsorption isotherms. *Water Research* v.38, (2004), p. 1893-1899.

PIETRE, M. K. A Questão do acesso em zeólitos: Os zeólitos lamelares. Campinas, 2012. 237 f. Tese Doutorado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

PINO, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera). Tese de Doutorado. PUC-Rio, 2005.

RAJESWARI T. R.; SAILAJA, N. Impact of Heavy Metals on Environmental Pollution. *Chemical and Pharmaceutical Sciences*, vol. 7 n.2, p 60 – 72, 2014.

RUPP, M. T. C.; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1996.

SAQUETO, Karla Carolina et al. Estudo da remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  de soluções aquosas empregando a zeólita natural esolecita: uma abordagem cinética e termodinâmica. *Augmdomus*. v. 2, p. 49-59, 2010.

SEMMENS, M.J. & SEYFARTH, M. The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. In: L.B. SAND & F.A. MUMPTON (ed.). *Natural zeolites: occurrence properties*, 517-526, 1978.

SHERRY, H.S. Ion exchange properties of the natural zeolite erionite. *Clays and Clay Minerals*, 27: 231-237, 1979.

SILVA, B. J. B. et al. Quantitative analysis of zeolite ferrierite, ZSM-5 and mordenite present in synthesized samples. *Cerâmica*, v. 61, n. 357, p. 14-22, 2015.

SILVESTRE, Álvaro Henrique de Oliveira; VIEIRA, Eros Barreto; BARRETO, Letícia Silva. Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc). *Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense*, v. 2, n. 1, p. 63-75, 2012.

SHINZATO, Mirian Chieko. 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.

SPOSITO G., *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, p. 51-78, 1989.

STOKINGER, H.E., *The metals* In: Patty, F. A. *Patty's industrial hygiene and toxicology*. 3rd. ed. Nova Iorque, Johnley e Sons, 1981.

SULLIVAN, P.J. The principles of hard and soft acids and bases as applied to exchangeable cation selectivity in soils. *Soil Science*, v.124, p.117-121, 1977.

SUTILI, Felipe K. et al. Application of synthetic zeolites as builder in detergent formulation. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 879-883, 2009.



TAFFAREL, S. Roberto; RUBIO, Jorge. On the removal of Mn<sup>2+</sup> ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*, v. 22, p336–343, 2009.

TANSEL, B. Significance of Thermodynamic and Physical Characteristics on Permeation of Ions during Membrane Separation: Hydrated Radius, Hydration Free Energy and Viscous Effects. *Separation and Purification Technology*, 86, 119-126, 2012.

TAO, Y., KANO, H., ABRAMS, L., KANEKO, K. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. *Chemicals Reviews*, p896-910, 2006.

TORRES, J. C.; CARDOSO, D. The influence of gel alkalinity in the synthesis and physicochemical properties of the zeolite [Ti,Al]-Beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 113, P. 204-211, 2008.

TRAN, Hai Nguyen; YOU, Sheng Jie; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, Ahmad; CHAO, Huan Ping. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, v. 120, p. 88 – 116, 2017.

VELI, Sevil; ALYUZ, Bilge. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, v.149, p. 226–233, 2007.

VIDAL, C. B.; NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Editora: Universidade Federal do Ceará-UFC. Fortaleza, p.51, 2014.

YUAN, Q.; CHI, Y.; GENG, W.; YAN, W.; ZHAO, Y.; LI, X.; DONG, B. Effect of large pore size of multifunctional mesoporous microsphere on removal of heavy metal ions. *Hazardous Materials*, p 157– 165, 2013.

WEITKAMP, Jean. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*. Germany: Elsevier Science B.V., v. 131, p. 175–188, jan, 2000.

WIDIASTUTI, N.; WU, H.; ANG, A.; ZHANG, D. The potential application of natural zeolite for greywater treatment. *Desalination*, v. 218, p. 271-280, 2008.

WRIGHT, Paul A.; ZHOU, W.; PÉREZ-PARIENTE, J.; ARRANZ, M. et al. Direct observation of growth defects in zeolite beta. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 2, p. 494-495, 2005.

WU, X.W.; MA, H.; LI, J.; ZHANG, J.; LI, Z. H. The synthesis of mesoporous aluminosilicate using micropore for adsorption of mercury. *Journal of Colloid and Interface Science*. 315, p555 – 561, 2007.

ZHANG, D.; DUAN, A.; ZHAO, 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.