

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

DANIELLE FRANÇA DE OLIVEIRA

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS ZEOLÍTICAS PARA ADSORÇÃO DE METAIS
PESADOS.

VOLTA REDONDA
2017

DANIELLE FRANÇA DE OLIVEIRA

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS ZEOLÍTICAS 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^ª. Dra. Fabiana Soares dos Santos

Volta Redonda, RJ
2017

O48 Oliveira, Danielle França de.
Síntese de nanoestruturas zeolíticas para adsorção de metais pesados. / Danielle França de Oliveira. – Volta Redonda, 2017.
86 f. : il

Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) –
Universidade Federal Fluminense
Orientador: Mendelssolm Kister de Pietre
Coorientador: Fabiana Soares dos Santos

1. Adsorção. 2. Beta. 3. Chumbo. 4. Ferrierita. 5. Prefer
esfoliado. 5. Zinco. I. Pietre, Mendelssolm Kister. II. Santos,
Fabiana Soares dos. III. Título.

CDD 620.112

DANIELLE FRANÇA DE OLIVEIRA

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS ZEOLÍTICAS PARA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS.

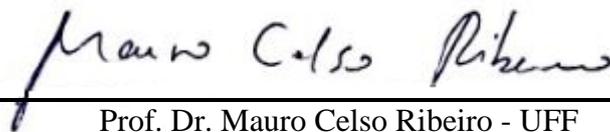
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Aprovada em 22 de fevereiro de 2017.

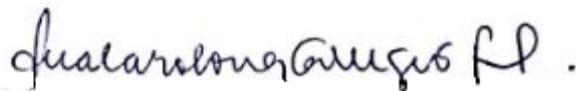
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre - UFF



Prof. Dr. Mauro Celso Ribeiro - UFF



Prof. Dra. Ana Carolina Callegario Pereira - UniFOA

A Deus, fonte eterna de sabedoria e amor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, Criador e Pai, que me deu o bem mais precioso, a vida.

Sou grata à minha família, em especial ao meu pai Admir e à minha mãe Márcia, por acreditarem na minha capacidade e me instruírem a ser quem sou.

Agradeço ao meu namorado Cristiano, pela paciência e por ser meu maior incentivador a persistir e não desistir dos meus sonhos.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Mendelssolm e Profa. Dra. Fabiana, pela instrução e por estarem sempre prontos a ajudar e esclarecer dúvidas.

Aos alunos do curso de química, Jonas e Jefferson, 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, em especial à Claudeci e ao André pelas conversas, troca de conhecimentos e incentivos.

Aos meus amigos, principalmente à Camila, à Ana Carolina e ao André, pois foram essenciais para minha entrada e permanência no curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pela bolsa de estudos, que muito ajudou na minha jornada.

Aos meus amigos e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste sonho.

“Posso todas as coisas Naquele que me fortalece”.

(Filipenses 4:13)

RESUMO

O presente estudo verificou a capacidade de adsorção de íons Pb^{2+} e Zn^{2+} pelas zeólitas beta, ferrierita e pelo sólido PREFER parcialmente esfoliado. Os materiais foram sintetizados hidrotermicamente e posteriormente caracterizados pelas técnicas de Difração de raios-X, Fluorescência de raios-X e Fisissorção de N_2 . Os testes de remoção dos íons metálicos em solução aquosa foram realizados à temperatura ambiente e sob constante agitação. O pH inicial, o tempo de contato do adsorvente com a solução aquosa contaminada e a massa do adsorvente foram variados para avaliar as melhores condições de operação. Os resultados sugerem que os sólidos estudados são promissores na adsorção de metais, sendo que a zeólita beta possui melhor capacidade de adsorção, quando comparada à ferrierita e ao PREFER parcialmente esfoliado. Também foram feitas análises em ciclos, as quais apontaram quantos experimentos são necessários para que a zeólita beta limpe a solução contaminada. Além disso, estudou-se o número de reúsos da zeólita beta que são possíveis na adsorção de metais, sem a perda da atividade. A análise de limpeza da solução utilizando a zeólita beta indica que para uma completa remoção dos íons Zn^{2+} , são necessários cinco ciclos, já para a remoção de íons Pb^{2+} , são necessários quatro ciclos. Os testes de regeneração mostraram que a zeólita beta pode ser utilizada em pelo menos três processos de adsorção, nos quais a remoção de Pb^{2+} permaneceu constante nas duas reutilizações e a remoção de Zn^{2+} apresentou uma queda gradativa a cada reutilização.

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

ABSTRACT

This study has examined the adsorption capacity of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions by zeolites beta, ferrierite and Prefer partially exfoliated. The materials were hydrothermally synthesized and then characterized by X-ray Diffraction, X-ray Fluorescence and N_2 Physisorption techniques. Adsorption tests were performed to remove the metal ions in aqueous solution at room temperature and under constant stirring. The initial pH, contact time between adsorbent and the metal solution and the mass of adsorbent were varied to verify the best operating conditions. The results suggest that the solids are promising studied the adsorption of metals, wherein the beta zeolite has a higher adsorption efficiency compared to ferrierite and PREFER partially exfoliated. The cleaning analysis of the solution using the beta zeolite indicates that for a complete removal of Zn^{2+} ions, five cycles are required, already for the removal of Pb^{2+} ions, four cycles are necessary. The regeneration tests show that beta zeolite can be used in at least three cycles, being that lead adsorption remains constant and the zinc experiments showed a gradual decrease in each reuse step.

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 01: a) Tetraedro do tipo TO_4 (T= Silício ou Alumínio); b) Cadeia de três tetraedros contendo silício, alumínio e seus respectivos cátions de compensação. | 21 |
| Figura 02: Algumas estruturas zeolíticas e seus respectivos sistemas de poros e dimensões .. | 22 |
| Figura 03: Estrutura puramente silícica e estrutura com substituição isomórfica. | 23 |
| Figura 04: Defeitos gerados na estrutura beta pelo intercrescimento dos polimorfos A e B. .. | 27 |
| Figura 05: Desenho estereográfico e visualização em perspectiva da zeólita beta vista ao longo dos eixos a) <i>a</i> , b) <i>b</i> e c). | 28 |
| Figura 06: Estrutura cristalina da ferrierita: (a) Vista dos canais 10-MR; (b) 8-MR. | 29 |
| Figura 07: Processo de preparação do PREFER esfoliado ITQ-6. | 30 |
| Figura 08: Camadas do material originado de esfoliação de precursor lamelar inorgânico. | 32 |
| Figura 09: Difração de raios-X do PREFER. | 48 |
| Figura 10: Difração de raios-X da ferrierita. | 49 |
| Figura 11: Difração de raios-X do PREFER parcialmente esfoliado. | 50 |
| Figura 12: Difração de raios-X da beta. | 51 |
| Figura 13: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das zeólitas beta e ferrierita e do PREFER parcialmente esfoliado. | 52 |
| Figura 14: Curva analítica para leituras de Zn | 54 |
| Figura 15: Curva analítica para leituras de Pb. | 55 |
| Figura 16: Grau de adsorção do zinco nas soluções de ferrierita e beta para diferentes pHs. | 57 |
| Figura 17: Adsorção dos íons de Zn^{2+} pela zeólita ferrierita no decorrer dos tempos de contato | 62 |
| Figura 18: Adsorção dos íons de Zn^{2+} pela zeólita PREFER parcialmente esfoliada no decorrer dos tempos de contato. | 63 |
| Figura 19: Adsorção dos íons de Zn^{2+} pela zeólita beta no decorrer dos tempos de contato. | 63 |
| Figura 20: Grau de adsorção do chumbo nas soluções de ferrierita para diferentes pHs. | 66 |
| Figura 21: Adsorção dos íons de Pb^{2+} pela zeólita ferrierita no decorrer dos tempos de contato | 71 |
| Figura 22: Adsorção dos íons de Pb^{2+} pela zeólita PREFER parcialmente esfoliada no decorrer dos tempos de contato. | 71 |
| Figura 23: Adsorção dos íons de Pb^{2+} pela zeólita beta no decorrer dos tempos de contato. | 72 |
| Figura 24: Teste de regeneração. | 76 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 01: Resumo dos marcos históricos das zeólitas no decorrer dos anos..... | 20 |
| Tabela 02: Danos causados no organismo por cada metal pesado e suas diferentes formas de contaminação..... | 35 |
| Tabela 03: Valores máximos de descarte efluentes segundo a Resolução CONAMA nº430/2011 | 35 |
| Tabela 04: Relações Si/Al para zeólitas nos géis de síntese e no produto final | 51 |
| Tabela 05: Propriedades texturais dos materiais sintetizados | 53 |
| Tabela 06: Concentração final de zinco em mg.L ⁻¹ por amostra de ferrierita em diferentes valores de pH..... | 56 |
| Tabela 07: Concentração final de zinco em mg.L ⁻¹ por amostra de beta em diferentes valores de pH | 56 |
| Tabela 08: Grau de adsorção do zinco em % por amostra da ferrierita em diferentes pHs. | 57 |
| Tabela 09: Grau de adsorção do zinco em % por amostra da beta em diferentes pHs..... | 57 |
| Tabela 10: Concentração final de zinco em mg.L ⁻¹ por amostra da ferrierita em diferentes tempos de contato e dosagem.. | 58 |
| Tabela 11: Concentração final de zinco em mg.L ⁻¹ por amostra da PREFER parcialmente esfoliada em diferentes tempos de contato e dosagem..... | 59 |
| Tabela 12: Concentração final de zinco em mg.L ⁻¹ por amostra da beta em diferentes tempos de contato e dosagem.. | 60 |
| Tabela 13: Adsorção de zinco em mg.L ⁻¹ por amostra da ferrierita em diferentes tempos de contato e dosagem... | 61 |
| Tabela 14: Adsorção de zinco em mg.L ⁻¹ por amostra da PREFER parcialmente esfoliada em diferentes tempos de contato e dosagem... | 61 |
| Tabela 15: Adsorção de zinco em mg.L ⁻¹ por amostra da beta em diferentes tempos de contato e dosagem... | 62 |
| Tabela 16: Concentração final de chumbo em mg.L ⁻¹ por amostra de ferrierita em diferentes valores de pH..... | 65 |
| Tabela 17: Grau de adsorção do chumbo em % por amostra da ferrierita em diferentes pHs. | 66 |
| Tabela 18: Concentração final de chumbo em mg.L ⁻¹ por amostra da Ferrierita em diferentes tempos de contato e dosagem.. | 67 |
| Tabela 19: Concentração final de chumbo em mg.L ⁻¹ por amostra da PREFER parcialmente esfoliada em diferentes tempos de contato e dosagem..... | 68 |
| Tabela 20: Concentração final de chumbo em mg.L ⁻¹ por amostra da beta em diferentes tempos de contato e dosagem..... | 68 |

| | |
|---|----|
| Tabela 21: Adsorção de chumbo em mg.L^{-1} por amostra da Ferrierita em diferentes tempos de contato e dosagem... | 69 |
| Tabela 22: Adsorção de chumbo em mg.L^{-1} por amostra da PREFER parcialmente esfoliada em diferentes tempos de contato e dosagem... | 70 |
| Tabela 23: Adsorção de chumbo em mg.L^{-1} por amostra da beta em diferentes tempos de contato e dosagem... | 70 |
| Tabela 24: Análise em ciclos para adsorção de Zn^{2+} pela zeólita beta..... | 74 |
| Tabela 25: Análise em ciclos para adsorção de Pb^{2+} pela zeólita beta..... | 74 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|------------------|--|
| 10-MR | Anel de 10 membros |
| 12-MR | Anel de 12 membros |
| 8-MR | Anel de 8 membros |
| Å | Amstrong |
| ADE | Agente direcionador de estrutura |
| CONAMA | Conselho Nacional de Meio Ambiente |
| CTA ⁺ | Cetiltrimetilamônio |
| CTABr | Brometo de hexadecildeciltriethylamônio |
| DRX | Difração de raios-X |
| EDTA | Ácido etilenodiamino tetra-acético |
| FRX | Fluorescência de Raios-X |
| ITQ - 6 | Instituto Técnico Químico, estrutura 6 |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| MCM-22 | Mobil Crystalline Material, estrutura 22 |
| MCM-41 | Mobil Crystalline Material, estrutura 41 |
| SBA-15 | Santa Bárbara Amorfa, estrutura 15 |
| TEAOH | Hidróxido de tetraetilamônio |
| TEOS | Tetraetilortosilicato |
| TPAOH | Hidróxido de tetrapropilamônio |
| ZMS - 5 | Zeolite Socony Mobil, estrutura 5 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 16 |
| 2. OBJETIVOS | 18 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 18 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 18 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 3.1 ZEÓLITAS | 19 |
| 3.1.1 <u>Histórico</u> | 19 |
| 3.1.2 <u>Características estruturais e químicas</u> | 21 |
| 3.1.3 <u>Aplicações de aluminossilicatos</u> | 24 |
| 3.2 ZEÓLITA BETA | 26 |
| 3.3 ZEÓLITA FERRIERITA | 28 |
| 3.4 MATERIAL ESFOLIADO ITQ-6..... | 30 |
| 3.5 METAIS PESADOS | 32 |
| 3.5.1 <u>Chumbo</u> | 33 |
| 3.5.2 <u>Zinco</u> | 33 |
| 3.5.3 <u>Contaminação por metais pesados</u> | 34 |
| 3.5.4 <u>Parâmetros que influenciam na adsorção de metais pesados</u> | 35 |
| 3.5.4.1 Tempo de contato | 36 |
| 3.5.4.2 Potencial Hidrogeniônico (pH) | 37 |
| 3.5.4.3 Dosagem do adsorvente | 39 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 40 |
| 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS | 40 |
| 4.1.1 <u>Precursor lamelar PREFER</u> | 40 |
| 4.1.2 <u>Zeólita ferrierita</u> | 40 |
| 4.1.3 <u>PREFER parcialmente esfoliado (formação parcial do ITQ-6)</u> | 40 |
| 4.1.4 <u>Zeólita beta</u> | 41 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS | 42 |
| 4.2.1 <u>Difração de raios-X (DRX)</u> | 42 |
| 4.2.2 <u>Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX)</u> | 42 |
| 4.2.3 <u>Fisissorção de N₂</u> | 43 |
| 4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO OS CÁTIOS DE INTERESSE..... | 43 |

| | |
|--|-----------|
| 4.4 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL..... | 43 |
| 4.5 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO E DOSAGEM DO ADSORVENTE..... | 44 |
| 4.6 CICLOS NECESSÁRIOS PARA LIMPEZA DA SOLUÇÃO CONTAMINADA..... | 44 |
| 4.7 TESTES DE REGENERAÇÃO DAS ZEÓLITAS..... | 45 |
| 4.8 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS PESADOS..... | 45 |
| 4.8.1 <u>Espectrofotometria de Absorção Atômica</u> | 45 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES. | 48 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS..... | 48 |
| 5.1.1 <u>Difração de Raios-X (DRX)</u> | 48 |
| 5.1.2 <u>Fluorescência de Raios-X (FRX)</u> | 51 |
| 5.1.3 <u>Caracterização textural</u> | 52 |
| 5.2 ANÁLISE ELEMENTAR..... | 54 |
| 5.2.1 <u>Curva analítica</u> | 54 |
| 5.2.2 <u>Testes de adsorção de Zn²⁺</u> | 55 |
| 5.2.2.1 Influência do pH inicial da solução..... | 55 |
| 5.2.2.1 Influência do tempo de contato e da dosagem dos adsorventes..... | 57 |
| 5.2.3 <u>Testes de adsorção de Pb²⁺</u> | 65 |
| 5.2.3.1 Influência do pH inicial da solução..... | 65 |
| 5.2.3.2 Influência do tempo de contato e da dosagem dos adsorventes..... | 66 |
| 5.3 CICLOS NECESSÁRIOS PARA LIMPEZA DA SOLUÇÃO..... | 73 |
| 5.3.1 <u>Análise para os íons de Zn²⁺</u> | 73 |
| 5.3.2 <u>Análise para os íons de Pb²⁺</u> | 74 |
| 5.4 ANÁLISE DE REGENERAÇÃO..... | 75 |
| 6. CONCLUSÕES | 77 |
| 7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS | 79 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 79 |

1. INTRODUÇÃO

O significativo aumento da industrialização gera maior quantidade de resíduos e efluentes descartados. Muitos destes efluentes apresentam concentrações elevadas de substâncias tóxicas ao meio ambiente e à saúde humana, por exemplo, os metais pesados, que são elementos com densidade elevada e alta toxicidade.

Inúmeros problemas são acarretados devido às concentrações de metais pesados acima dos padrões definidos por legislação, visto que, uma vez inseridos no ambiente, por possuírem característica de bioacumulação, contribuem para o aumento de doenças, que são provocadas através da contaminação de água, ar e solo (SILVA et al., 2013, p.1).

Diante disto, muitas tecnologias surgem com a finalidade de minimizar o contato e os efeitos dos metais pesados ao meio ambiente e aos seres humanos. Estudos apontam que dentre diversas técnicas, a adsorção demonstra papel importante no que diz respeito à descontaminação, por promover elevada remoção desses metais pesados e baixo custo agregado (AGUIAR, NOVAES & GUARINO, 2002, p. 1146; JIMENEZ, DAL BOSCO e CARVALHO, 2004, p. 734; SHINZATO, 2007, p. 66). Um exemplo promissor são as zeólitas, que desempenham função importante no processo adsorção (TERDKIATBURANA, WANG E TADÉ, 2008, p. 438; OLIVEIRA, 2011, p. 159).

Zeólitas são da família dos aluminossilicatos hidratados e altamente porosos, as quais possuem estruturas cristalinas tridimensionais. São formadas pelo encadeamento dos tetraedros (TO_4), onde T= Si e/ou Al, que são compartilhados pelos átomos de oxigênio (SHINZATO, 2007, p.66). A combinação da porosidade inerente das zeólitas, com uma rede tridimensional negativamente carregada, resulta em um sólido com diferentes aplicações, dentre elas a capacidade de troca iônica, importante na remoção de metais pesados.

Diversos estudos realizados (BASTIANI, 2012; CABRAL, 2005; SANTOS, 2014; WEITKAMP, 2000; ZUKAL et al., 2009) verificaram importantes aplicações das zeólitas beta, ferrierita e ITQ-6, destacando-se a capacidade catalítica em variadas aplicações, por exemplo na produção de olefinas, além das aplicações em adsorção.

Destaca-se que na literatura são escassas as propostas de aplicações das zeólitas sintéticas estudadas, em relação à recuperação de metais, o que torna desafiador o estudo desses sólidos e abre perspectivas futuras nesse segmento.

Desta forma, o presente estudo apresenta a síntese dos seguintes materiais: a zeólita beta e o precursor lamelar PREFER. A partir do PREFER é possível originar a zeólita microporosa ferrierita ou, alternativamente, sintetizar o material ITQ-6, que neste caso, foi

parcialmente esfoliado. Foi avaliada a capacidade desses sólidos em processos de adsorção de metais pesados em solução aquosa, com a finalidade de comparar a eficácia de remediação dos mesmos, o que propicia a ampliação dos conhecimentos no que diz respeito à utilização destes materiais como agentes adsortivos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e investigar a aplicação de nanoestruturas zeolíticas sintéticas como materiais adsorptivos em soluções aquosas contaminadas por metais pesados, assim como elevar o grau de conhecimento em relação à aplicação desses materiais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar a zeólita beta e o precursor lamelar PREFER, sendo que este será convertido em dois sólidos: a zeólita ferrierita e o sólido parcialmente esfoliado.

Avaliar a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados em soluções contaminadas pelos íons metálicos Pb (chumbo) e Zn (zinco).

Verificar a possibilidade de limpeza das soluções contaminadas, de forma que as concentrações estejam dentro dos limites estabelecidos por legislação vigente.

Analisar a possibilidade de regeneração e reutilização dos sólidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ZEÓLITAS

3.1.1 Histórico

As zeólitas foram descobertas na Suécia, no ano de 1756, pelo Barão Cronstedt, que encontrou a zeólita mineral (stilbita). Segundo Gonçalves (2012, p. 23), o mineral notado apresentava uma liberação de vapor, devido à água adsorvida, tal característica foi responsável pelo nome zeólita, que é originado das palavras gregas *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra).

A partir de então surgiram diversos estudos sobre o material e, em 1926, as características de adsorção foram notadas. Sua estrutura possuía pequenos poros de cerca de 5Å (ångström) de diâmetro, que possibilitavam a inserção de pequenas moléculas, excluindo as maiores, o que originou o termo "peneira molecular" (SILVESTRE, VIEIRA E BARRETO, 2012, p.63).

As zeólitas podem ocorrer de modo natural no meio ambiente e, também, podem ser sintetizadas em laboratório. 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. A partir desses trabalhos, muitos outros foram conduzidos e proporcionaram avanços significativos, tanto em termos da descoberta de novas estruturas zeolíticas, quanto na elucidação do mecanismo da síntese (SILVESTRE, VIEIRA & BARRETO, 2012, p.63; OLIVEIRA, 2011, p.38; GRECCO, RANGEL & URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013, p.131). Isso possibilitou desenvolver novas estruturas com porosidade controlada, para diversas aplicações ambientais e em catálise.

A tabela 01 apresenta um resumo dos marcos históricos das zeólitas no decorrer dos anos.

Tabela 01 - Resumo dos marcos históricos das zeólitas no decorrer dos anos.

| Ano | Marco |
|------------|---|
| 1756 | Cronstedt descreveu as zeólitas naturais; |
| 1840 | Damour observou a desidratação reversível das zeólitas; |
| 1858 | Eichhorn reportou as propriedades de troca iônica; |
| 1896 | Friedel propôs uma estrutura aberta e esponjosa para as zeólitas ao observar sorção de líquidos orgânicos; |
| 1909 | Grandjean reportou a sorção de gases (NH ₃ , ar e H ₂); |
| 1925 | Weigel e Steinhoff observaram o efeito de peneira molecular na chabazita; |
| 1930 | Taylor e Pauling fizeram a primeira descrição estrutural das zeólitas analcima e natrolita; |
| 1932 | McBain: introdução do conceito de peneira molecular; |
| 1932-1940 | Barrer e Sameshima realizaram trabalhos pioneiros em síntese, adsorção, troca iônica e desidratação; |
| 1948-1954 | Milton e Breck: descoberta e síntese das zeólitas A, X e Y; |
| 1954 | Union Carbide comercializou as zeólitas A, X e Y para aplicações em secagem e separação de n-/isoalcanos, catálise em isomerização, catálise em craqueamento e troca iônica usando a zeólita A como substituinte dos fosfatos em detergentes; |
| 1955-1962 | Mobil comercializou a zeólita X com terras raras para catálise no craqueamento e sintetiza zeólitas com cátions orgânicos; |
| 1962-1980 | Mobil e Union Carbide: síntese de zeólitas com alto teor de sílica (MFI e BEA) e aplicação na conversão de metanol em gasolina (1970 e comercializado na Nova Zelândia em 1986) e isomerização de xilenos (1974); |
| 1968 | Foi descoberta a seletividade de forma; |
| 1980 | Pós-síntese (desaluminização e substituição isomórfica); |
| 1985 | Mobil: conversão de metanol em gasolina usando ZSM-5; |
| 1994-1998 | Corma: zeólitas nanocristalinas; |

Fonte: Muller (2013, p. 5).

As zeólitas, apesar de serem conhecidas desde 1756, possuem características peculiares e são estudadas até os dias atuais. O avanço da tecnologia possibilitou que esses materiais fossem explorados com maior afinco e, atualmente, mais de 160 tipos de estruturas diferentes

de zeólitas são conhecidos, dos quais, aproximadamente 60 tipos encontram-se na natureza. Ainda que haja quantidade significativa de zeólitas naturais, as sintéticas são as mais comercializadas, devido à maior uniformidade de sua composição, pureza elevada e possibilidade de modelar suas propriedades, de modo a otimizá-las para aplicação específica (GRECO, RANGEL E URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013, p. 131; BRAGA & MORGON, 2007, p. 178).

3.1.2 Características estruturais e químicas

Em termos conceituais, as zeólitas podem ser denominadas como aluminossilicatos cristalinos, os quais possuem uma estrutura de tetraedros do tipo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, ligados por oxigênios comuns, formando as unidades anelares primárias (SILVESTRE, VIEIRA & BARRETO, 2012, p.64).

Na figura 01 a formação dos tetraedros pode ser observada, assim como a cadeia formada pelos tetraedros contendo Si e Al.

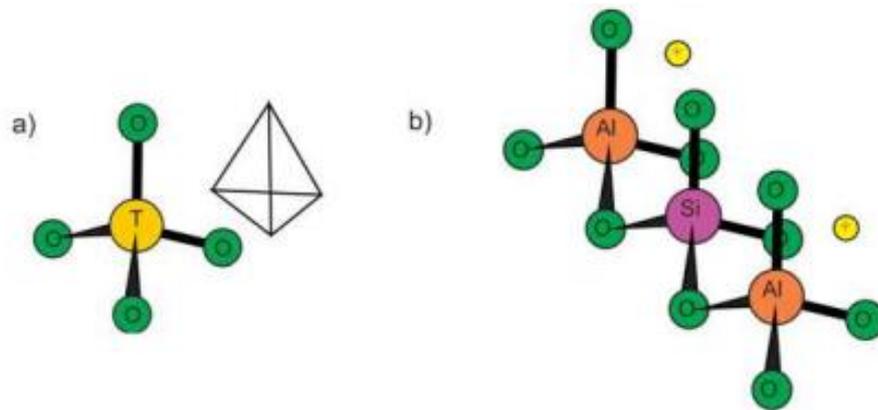


Figura 01: a) Tetraedro do tipo TO_4 (T= Silício ou Alumínio); b) Cadeia de três tetraedros contendo silício, alumínio e seus respectivos cátions de compensação (FRANCO, 2013, p. 18).

Essas unidades possuem a capacidade de se ligarem de diferentes maneiras e formarem estruturas tridimensionais. O material formado é denominado através da quantidade de tetraedros que são unidos, por exemplo, a zeólita ZSM-5, que possui 10 anéis tetraédricos (COBEQ, 2014, p.2; GRECCO, RANGEL E URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013, p. 132; PIETRE, 2012, p. 4). Por analogia às zeólitas, as peneiras moleculares também possuem sua estrutura formada por tetraedros TO_4 , entretanto, nessas estruturas o T pode consistir em diversos elementos, tais como, silício (Si), alumínio (Al), boro (B), germânio (Ge), ferro (Fe),

fósforo (P), cobalto (Co), titânio (Ti), vanádio (V). Por esse motivo, é possível concluir que as zeólitas são peneiras moleculares, em contrapartida, nem toda peneira molecular é uma zeólita (LUZ, 1995, p. 4; BRAGA & MORGON, 2007, p. 179; FRANCO, 2013, p. 17).

A figura 02 apresenta alguns tipos de estruturas formadas, de acordo com a quantidade de unidades tetraédricas, que vai depender, essencialmente, das condições de síntese utilizada em laboratório.

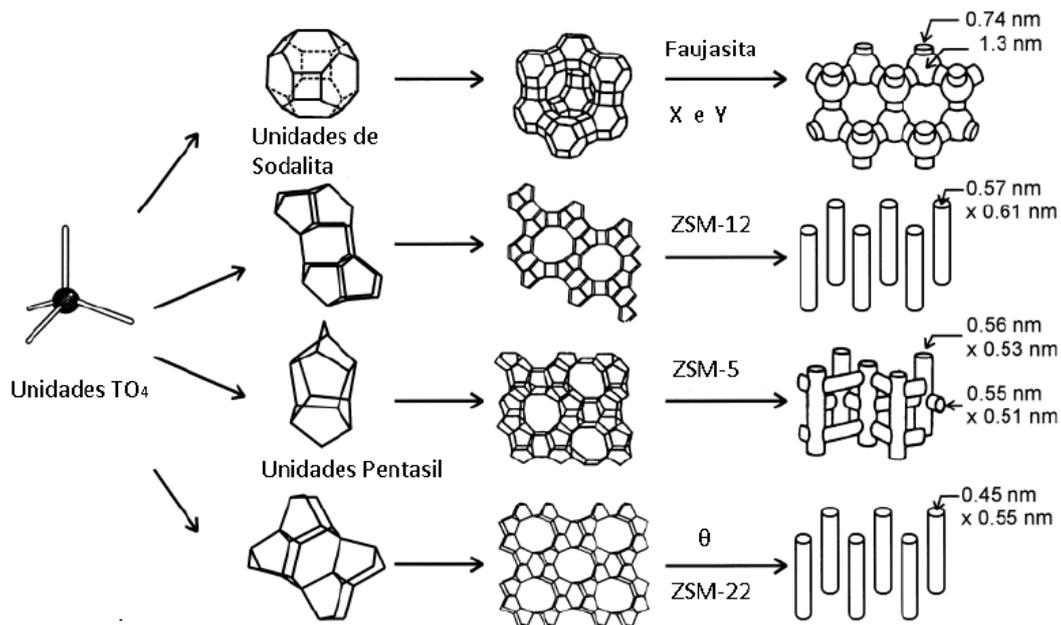


Figura 02: Algumas estruturas zeolíticas com seus respectivos sistemas de poros e dimensões (WEITKAMP, 2000, p. 177).

Portanto, é possível desenhar um sólido com diferentes características estruturais e texturais que permitirão diferentes aplicações industriais. A eficiência das zeólitas em diversos processos deve-se a algumas características peculiares:

- (i) altas áreas específicas e capacidades de adsorção;
- (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- (iii) uma estrutura/composição que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos e redox, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas matérias-primas usadas na indústria e

(v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade geométrica, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (PIETRE, 2012, p. 7).

Um átomo de silício na estrutura compartilha os quatro átomos de oxigênio e origina um tetraedro de carga zero, ou seja, sua rede é hidrofóbica (figura 03 – A). Entretanto, o alumínio, por possuir carga +3, também compartilha quatro oxigênios em uma substituição isomórfica, nesse caso um tetraedro de carga -1 será formado (figura 03 - B).

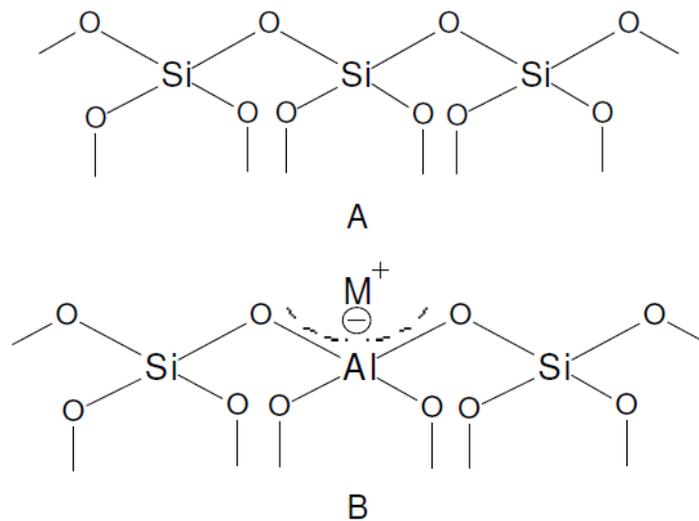


Figura 03: Estrutura puramente silícica e estrutura com substituição isomórfica (SUPERTI, 2009, p. 9).

Isso significa que os aluminossilicatos apresentam estrutura negativa, portanto, necessitam de cátions para neutralizar essa diferença de carga, imposta pela substituição isomórfica (SUPERTI, 2009, p. 9). Em linhas gerais, as sínteses apresentam muito sódio em seus reagentes precursores e esse cátion geralmente compensa a carga negativa da rede zeolítica. Dependendo da aplicação desejada, essas estruturas são ionicamente trocadas por íons NH_4^+ , o que gera os sítios ácidos, pois no processo há liberação de amônia e o próton H^+ fica retido.

De acordo com Martins (2008, p. 4), dois tipos de sítios são os responsáveis pela acidez das zeólita. São eles:

- (a) átomos de alumínio tetracoordenados, pertencentes à estrutura cristalina, cuja carga negativa é compensada por cátions e, particularmente, por prótons, resultando em acidez de Brønsted;
- (b) átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizados fora da rede, gerando acidez.

A característica ácida das zeólitas é o motivo de serem extremamente importantes na catálise, entretanto, a elevada capacidade de troca catiônica faz com que esses materiais mostrem-se eficientes como adsorventes.

3.1.3 Aplicações de aluminossilicatos

A aplicação de aluminossilicatos na adsorção de metais pesados gerou interesse em estudos devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais (AGUIAR, NOVAES & GUARINO, 2002, p. 1146).

Diversos trabalhos foram realizados (AGUIAR, NOVAES & GUARINO, 2002; OLIVEIRA, 2011; SHINZATO, 2007; JIMENES, DAL BOSCO & CARVALHO, 2004), com o intuito de avaliar a eficiência dos aluminossilicatos na remoção de metais pesados e apresentaram resultados interessantes, os quais demonstram que esses materiais tem uma capacidade promissora de aplicação.

Nesse sentido, Oliveira (2011) verificou a capacidade de alguns materiais zeolíticos na adsorção de metais em água subterrânea. Foram estudadas três zeólitas distintas, duas delas de origem comercial e uma natural. As duas comerciais foram do tipo clinoptilolita (C) e clinoptillita/mordenita (CM). A natural, do tipo estilbita, designada de Arenito Zeolítico (AZ), foi encontrada na Bacia Sedimentar do Parnaíba (MA/TO). Os experimentos foram realizados através de coluna de leito fixo e em lote, em sistemas mono e multielementares. Os metais analisados foram Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} com concentração inicial de aproximadamente 100 mg.L^{-1} , tanto para o sistema monoelementar quanto para o multielementar. As condições empregadas foram: pH inicial $\cong 6,5$, volume de solução contaminante de 40 mL e temperatura ambiente. Em relação à capacidade adsortiva das zeólitas estudadas, ambas mostraram melhor desempenho no sistema multielementar, chegando a uma adsorção de 29% para a estilbita e 30% para as do tipo clinoptilolita. Já no sistema monoelementar, foi verificado que o metal melhor adsorvido foi o chumbo, chegando a 30% de adsorção pela zeólita CM. O metal que foi menos adsorvido, em todas as zeólitas estudadas foi o cádmio, o qual foi adsorvido apenas 26% pela zeólita CM. Nos ensaios de coluna de leito fixo, as zeólitas do tipo clinoptilolita (C e CM) apresentaram elevada capacidade adsortiva para chumbo e baixa para os metais zinco e níquel.

Além do uso das zeólitas no processo de adsorção de metais pesados, diversas outras aplicações são encontradas na literatura. Na agropecuária, por exemplo, há uma gama de aplicações possíveis, de modo a otimizar o processo, através do melhoramento das condições de cultivo. De acordo com Bernardi, Paiva & Monte (2007, p. 1), as zeólitas possuem três propriedades principais que as tornam interessantes na agricultura, são elas: capacidade de troca de cátions, elevada capacidade de retenção de água livre nos canais e habilidade de captura de íons. Os autores afirmam que os sólidos em questão podem atuar na melhoria das condições do solo, favorecendo a redução da perda de nitrogênio. A adubação nitrogenada é, na maior parte dos casos, realizada através da aplicação de uréia ao solo. Entretanto, há uma grande perda de N por volatilização de NH_3 para a atmosfera, reduzindo a eficiência da uréia aplicada e a disponibilidade do nutriente à planta. A zeólita é aplicada na superfície do solo em combinação com a uréia e atua na retenção dos íons amônio, através da troca catiônica, resultando em maior disponibilidade de N para as plantas. De acordo com os experimentos dos mesmos autores, a adição de 25% e 100% de zeólita estilbita reduziram as perdas em 20% e 16%.

Outra aplicabilidade possível na agricultura é na melhoria das condições do solo para o cultivo, através da retenção de água, aumentando a disponibilidade de água às espécies vegetais. CBCS (2007) avaliaram o efeito de doses de um concentrado zeolítico sobre a capacidade de retenção de água de um Neossolo Quartzarênico. Foi utilizada uma zeólita natural, do tipo estilbita, coletada na Bacia do Parnaíba (MA) e foram utilizados 4 níveis do concentrado zeolítico: controle, 0,033, 0,066 e 0,099 g.kg^{-1} . Os resultados mostraram que a medida que a concentração da zeólita foi aumentada, ocorreu maior retenção de água no solo. Na maior dose de concentrado zeolítico empregada, obteve-se a capacidade retenção de água de 60,8 mm.cm^{-1} , enquanto o controle mostrou a capacidade de retenção de água de apenas 36,4 mm.cm^{-1} .

Na área industrial, uma das principais aplicações de zeólitas encontrada na literatura é como agente catalisador. Zeólitas são catalisadores eficientes porque seus canais e suas cavidades têm dimensões moleculares, portanto, pode-se regular o acesso das moléculas aos centros ativos, levando ao abaixamento da energia de ativação necessária ao fenômeno da catálise (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989, p. 285). Gonçalves (2012) estudou o uso de zeólitas como catalisadores para a obtenção de hidrocarbonetos leves, através do craqueamento de frações pesadas do petróleo. Foram verificadas a atividade e a seletividade dos materiais zeolíticos no craqueamento de ciclohexano, através da técnica de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC). Os hidrocarbonetos são craqueados no momento em que contatam a superfície ácida do catalisador. A zeólita além de otimizar o processo, também propicia a deposição de coque dentro de seus poros. No processo de regeneração o coque é removido dos

poros e há a possibilidade de reutilização da zeólita (BLAUWHOFF et al., 1999, p. 438). Os materiais zeolíticos estudados foram: H-ZSM-5 (Z10 e Z20), H-Mordenita (MOR), H-Beta (BEA), H-Ferrierita (FER) e USY. Os resultados mostraram rendimentos a olefinas na seguinte ordem: Z10 (3,39%), Z20 (2,84%), BEA (1,15%), USY (0,24%), MOR (0,19%) e FER (0,05%).

Além do uso em catálise, as zeólitas também podem ser empregadas no processo de separação de gases industriais. CBPDPG (2007) verificaram a capacidade de adsorção de CO₂ na zeólita sintética 13X, obtida comercialmente. O comportamento da adsorção do gás no sólido foi estudado em função da temperatura. Para a obtenção de dados de equilíbrio, foi utilizado o método gravimétrico, que é formado de um medidor/controlador de fluxo para a mistura dos gases CO₂ e Argônio. Cada ponto foi determinado observando-se a variação de peso da zeólita, após concentrações sucessivas de gases que eram introduzidos em um reator. As pressões utilizadas nos cilindros de gases foram de 4 bar. A zeólita em questão mostrou-se propícia para esta finalidade, entretanto, os pesquisadores observaram que a adsorção é reduzida com o aumento da temperatura, o que já era esperado, visto que é um processo exotérmico. Na temperatura de 298 K a capacidade de adsorção atingiu o patamar de 10,38 g/100g de adsorvente, entretanto, quando o processo atingiu a temperatura de 354 K, houve uma redução drástica para 2,16 g/100g de adsorvente.

Diante desses estudos, é possível verificar a vasta aplicação dos aluminossilicatos, especificamente das zeólitas, em diversos ramos. A pesquisa evolui constantemente, visto que são materiais que possuem diversas propriedades ainda desconhecidas e com grande relevância devido ao baixo custo agregado.

3.2 ZEÓLITA BETA

Em 1967 pesquisadores da Mobil Corporation sintetizaram pela primeira vez a zeólita beta, entretanto, devido sua complexidade, a estrutura da mesma só foi definida no ano de 1988 (BÁRCIA, SILVA & RODRIGUES, 2005, p. 146; FRANCO, 2013, p. 38). A complicação era oriunda do intercrescimento de dois polimorfos, onde a aplicação dos métodos tradicionais era dificultada, pois ocorriam problemas de pureza de fase, homogeneidade e desordem no empilhamento (NEWSAM et al., 1988, p. 376).

A zeólita beta (BEA) possui uma rede tridimensional e apresenta poros grandes, quando comparados a outros materiais microporosos. Ela possui dois tipos de anéis de aproximadamente 12 membros, com diâmetros de poros de 0,76 x 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, tais como FAU e EMT (MINTOVA et al., 2006, p. 237).

Essas características permitem que o sólido supere uma das principais limitações da maioria das zeólitas naturais, a dificuldade e/ou impossibilidade de difusão de cátions metálicos pelo interior dos canais e das cavidades até os sítios ativos internos para a execução da troca iônica.

A figura 04 apresenta uma perspectiva tridimensional dos defeitos gerados na estrutura zeolítica devido ao intercambiamento de diferentes polimorfos na zeólita beta.

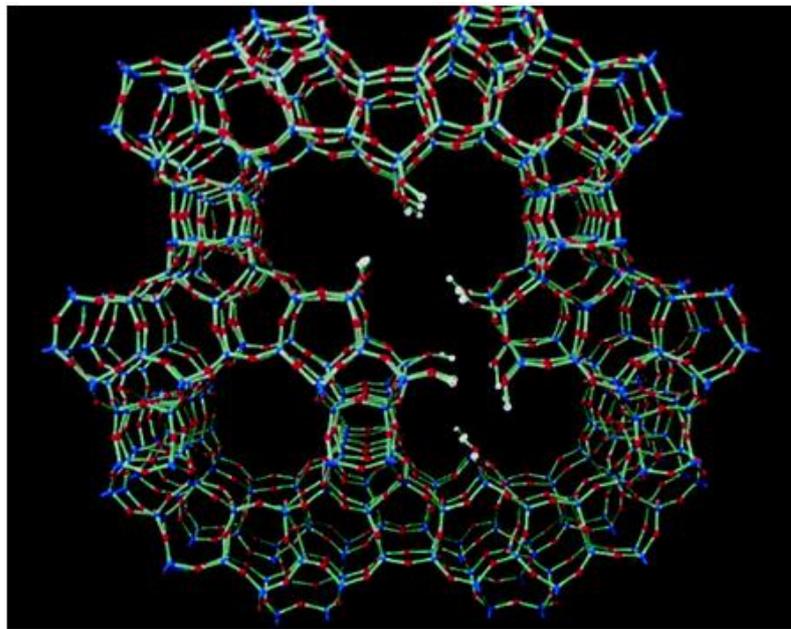


Figura 04: Defeitos gerados na estrutura beta pelo intercrescimento dos polimorfos A e B (WRIGHT et al., 2005, p. 495).

É possível observar, na figura 05, que os canais ao longo dos eixos $[100]$ e $[010]$, os quais são retos e ortogonais com abertura de poros de $0,66 \times 0,67$ nm. Também é verificado que os canais ao longo do eixo $[001]$ são tortuosos e com abertura de poro de $0,56 \times 0,56$ nm (FRANCO, 2013, p. 40).

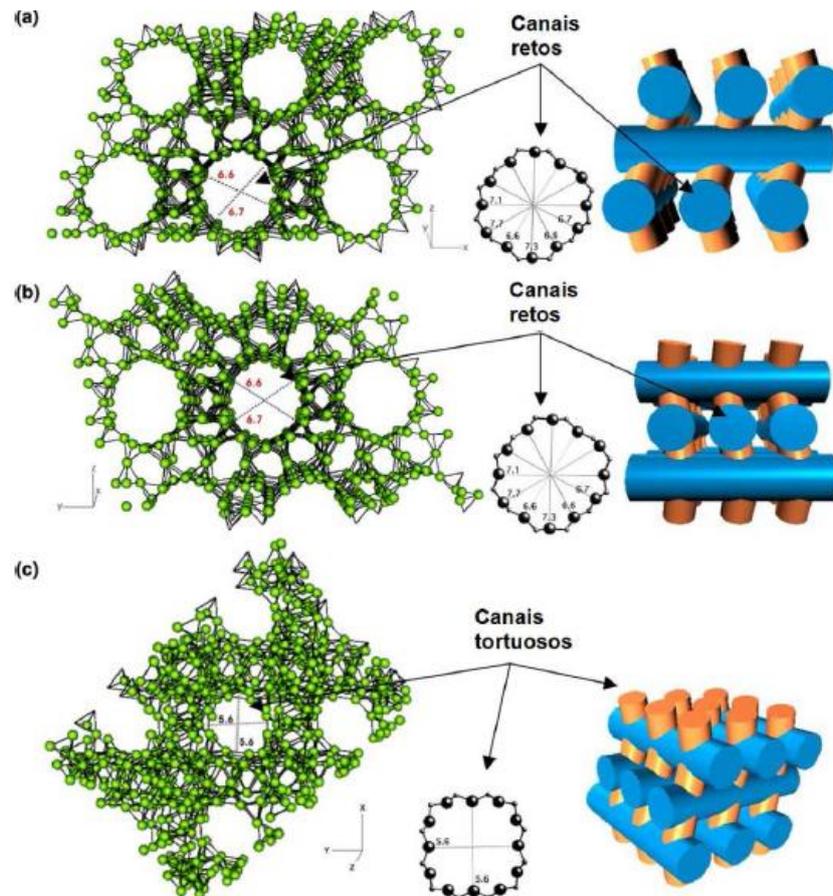


Figura 05: Desenho estereográfico e visualização em perspectiva da zeólita beta vista ao longo dos eixos a) *a*, b) *b* e c) *c* (FRANCO, 2013, p. 40).

De acordo com Enzweiler, Coutinho & Schwaab (2014, p. 3285) e Franco (2013, p. 44), a beta é utilizada como catalisador em diversas reações, como: adsorção para separação de compostos, conversão de metanol a hidrocarbonetos, craqueamento catalítico, dentre outras.

3.3 ZEÓLITA FERRIERITA

A primeira ferrierita natural foi descrita e nomeada por Richard P. D. Grahan, em 1918. O nome foi em homenagem a Walter F. Ferrer, mineralogista membro do Serviço Geológico do Canadá, que coletou o material contendo a zeólita no litoral norte de Kamloops Lake, British Columbia, Canadá. (FIGUERÊDO, 2013, p.12).

A Associação Mineralógica Internacional elevou o nome Ferrierita ao “status” de nome de série, que inclui três espécies com a mesma estrutura cristalina, porém com composições diferentes. Esta série é composta pela MgFerrierita (material que deu nome a série), pela KFerrierita e pela Na-Ferrierita, sendo que Mg^{2+} , K^+ e Na^+ são os cátions não estruturais mais abundantes, respectivamente. (FJELLVAG et al., 1989, p. 152).

A zeólita ferrierita (FER) é conhecida tanto na forma mineral, como sintética. Em 1966, Vaughan e Kerr, através de amostras de ferrierita natural, determinaram a estrutura cristalina. Sua rede é formada por anéis de dez membros (10-MR) com tamanho $4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$ interconectados perpendicularmente por canais com abertura definida por anéis de oito membros (8-MR) com tamanhos $3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$ interligados originando unidades poliédricas (SANTOS, 2014, p. 36; BASTIANI, 2012, p. 15; MASWANGANYI, 2015). As características da estrutura da ferrierita podem ser notadas nas figuras 06-a e 06-b, respectivamente.

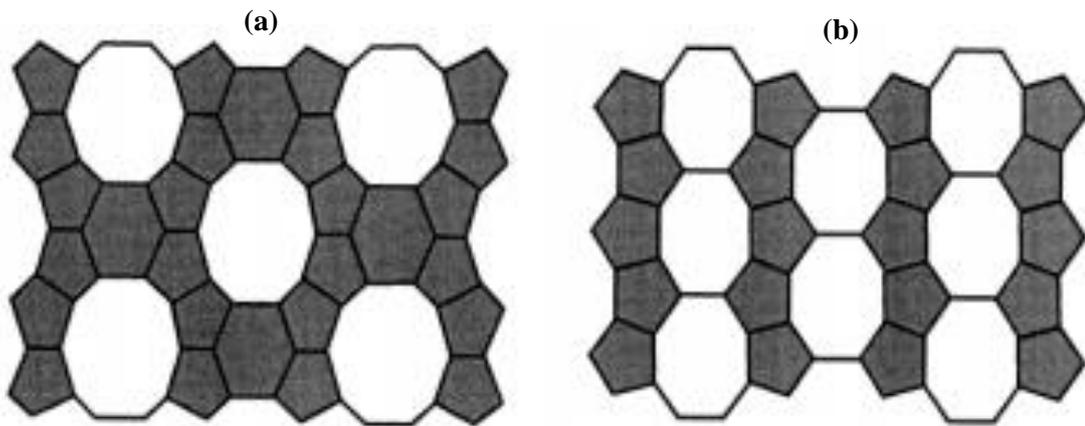


Figura 06: Estrutura cristalina da ferrierita: (a) Vista dos canais 10-MR; (b) 8-MR (YAMAMOTO & OKUBO, 2000, p. 284).

Fjallvag (1989) demonstrou a diferença entre as estruturas de uma ferrierita natural e de uma sintética, que podem ser verificadas utilizando a técnica de Difração de Raios-X, através das diferentes intensidades de seus sinais.

Uma forma de obtenção da ferrierita é através da calcinação do precursor lamelar PREFER. O precursor foi sintetizado pela primeira vez em 1996, por Schreyeck e seus colaboradores. Na síntese, como agente direcionador de estrutura (ADE), foi utilizado 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina e, como agente mineralizante, Fluoreto (F^-) (SCHREYECK et al., 1969).

O material lamelar PREFER tem atraído atenção de pesquisadores do mundo inteiro, pois, a partir dele, é possível produzir vários materiais, a zeólita ferrierita (com a calcinação), o ITQ-36 (material pilarizado) e o ITQ-6 (material esfoliado) (PIETRE, 2012, p. 13).

Diversos estudos (BASTIANI et al., 2012; WEITKAMP, 2000; SANTOS, 2014) verificaram a capacidade catalítica da ferrierita, como por exemplo na produção de olefinas.

Fjellvag (1989) relata que o sólido em questão tem grande utilidade como catalisador na indústria de olefinas a partir de metanol ou éter dimetílico, assim como, no craqueamento

seletivo de n-parafina. Entretanto, deve-se ressaltar que na literatura são escassas as propostas de uso dessa zeólita em relação à recuperação de metais, através do processo de troca iônica, o que novamente torna desafiadora a proposta de estudo deste sólido, abrindo perspectivas para a exploração desse material nesse segmento.

3.4 MATERIAL ESFOLIADO ITQ-6

Em semelhança com a zeólita ferrierita, o ITQ-6 é obtido através do precursor lamelar PREFER, entretanto, através da técnica de esfoliação.

O material obtido após a intercalação com o cátion CTA^+ (cetiltrimetilamônio) e tratamento em ultrassom apresenta sinais de difração mais largos do que o precursor e são localizados em ângulos menores, indicando que a expansão causou uma desordem estrutural relevante. A calcinação conduz à formação do material esfoliado, com a ausência ou algumas reflexões de baixa intensidade ainda presentes (PIETRE, 2012, p. 14).

A figura 07 ilustra o processo de formação do PREFER esfoliado ITQ-6.

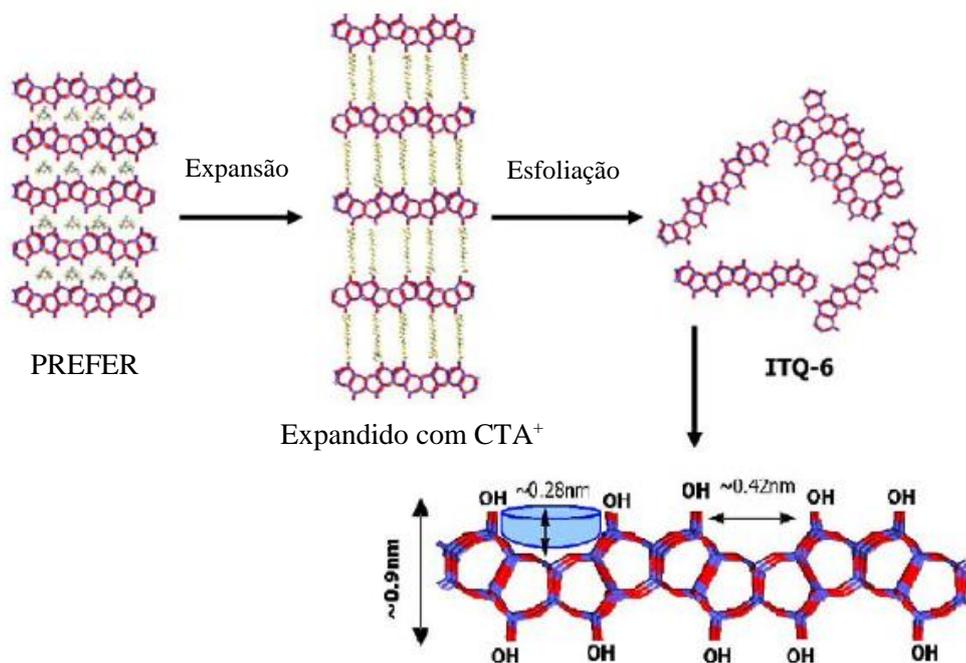


Figura 07: Processo de preparação do PREFER esfoliado (ITQ-6) (PIETRE, 2012).

Este sólido é formado por lamelas individuais e tem a característica de uma grande área superficial externa, formada por anéis de 10 membros, com a presença insignificante de microporos, além da alta estabilidade térmica e hidrotérmica (PIETRE, 2012, p. 14; ZUKAL et al., 2009, p. 10315).

A alta superfície externa, acessível com uma concentração elevada de grupos silanóis, faz do ITQ-6 um material muito promissor como um suporte para qualquer tipo de espécie ativa. Portanto, o ITQ-6 tem sido utilizado com sucesso para imobilização de enzimas e também como um suporte para catalisadores de óxido de vanádio, na desidrogenação oxidativa de propano (ZUKAL et al., 2009, p. 10315).

Entende-se que o objetivo final da esfoliação é que as lâminas estejam completamente separadas, portanto, o material obtido apresenta uma desordem total no espaço. Entretanto, este material não pode ser caracterizado como amorfo ou sem estruturação, pelo contrário, esses sólidos apresentam propriedades estruturais originais do material de partida (organização dos tetraedros), sendo possível caracterizá-la (DÍAZ, 2012, p. 1; RODRIGUES, 2014, p. 25).

De acordo com Díaz (2012, p. 30), pode-se aplicar três métodos para a realização da esfoliação, são eles: (I) Processos químicos como a solvatação de cátions interlaminares, o que facilita a separação entre as camadas diminuindo as forças atrativas entre elas; (II) A inserção de moléculas nos espaços entre as lâminas, aumentando a separação entre as camadas inorgânicas, o que favorece sua desordem espacial; ou por último (III) Processos mecânicos como métodos ultrassônicos, agitação, liofilização ou sistemas de centrifugação dos quais se apresentam como processos para a esfoliação do precursor lamelar.

Dessa forma, o processo de esfoliação tem como finalidade o aumento da área superficial para maior exposição dos sítios de troca iônica, e, conseqüentemente, beneficiamento na adsorção de metais, visto que o caminho difusional a ser percorrido pelo adsorvato até os sítios de troca catiônica do adsorvente são menores. Entretanto, na medida em que o sólido passa pelo processo de esfoliação, pode haver uma destruição estrutural e, uma extensa remoção de alumínio. Essa perda não é vantajosa para o processo de adsorção, visto que esse elemento é responsável pela geração da carga negativa, que habilita o processo de troca iônica.

Por este motivo, o material utilizado neste trabalho será parcialmente esfoliado, com o intuito de aumentar a área superficial, mas de forma que não ocorressem grandes destruições estruturais e, conseqüentemente, elevada extração de Al^{3+} da rede dos materiais.

A figura 08 apresenta as características das camadas esfoliadas, onde pode-se notar a desorganização total das lamelas e também a ausência do direcionador estrutural.

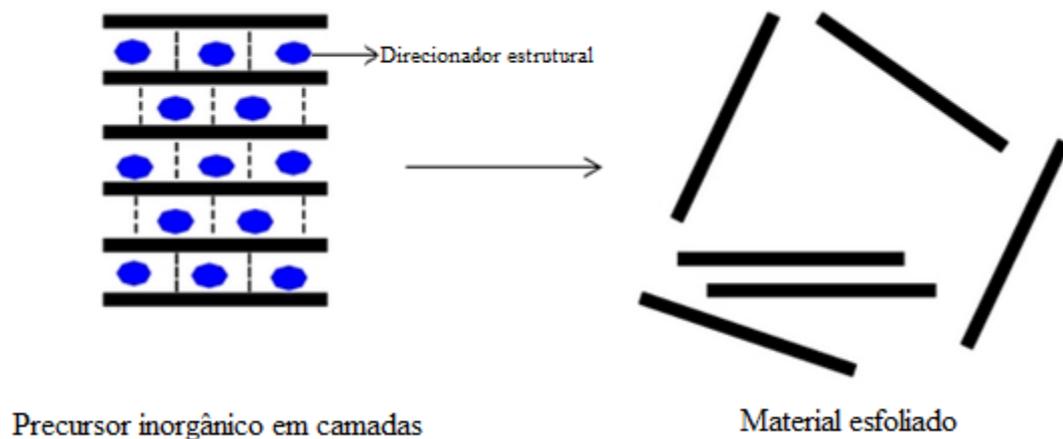


Figura 08: Camadas do material originado de esfoliação de precursor lamelar inorgânico. Adaptado de (DÍAZ, 2012, p.2).

3.5 METAIS PESADOS

Durante muitos anos, diversos estudiosos publicaram a respeito da definição de metais pesados, entretanto, Duffus (2001), através de um relatório técnico representado à União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), mostrou um extenso estudo em relação à definição de metais pesados. Neste relatório foram mencionadas as propriedades químicas, que são:

Massa específica: metais pesados apresentam massa específica elevada, sendo maior ou igual a um determinado valor de referência que, em função de cada publicação, varia entre 3,5 e 7,0 g/cm³; Massa atômica: metais pesados apresentam elevada massa atômica, sendo o sódio (massa atômica igual a 23) usado como referência; Número atômico: metais pesados apresentam elevado número atômico, sendo o cálcio (número atômico igual a 20) usado como referência (LIMA & MERÇON, 2011, p. 199).

Desta maneira, os metais pesados localizam-se próximos ao meio e topo da tabela periódica, apresentam densidades elevadas, quando comparados aos materiais comuns, e densidade relativa maior que quatro. Além disso, são altamente tóxicos e considerados importantes contaminantes. Diante desses motivos, os metais pesados atraem grande atenção mundial, devido também a seus efeitos tóxicos nos organismos vivos (BAIRD & CANN, 2011, p. 686; FERREIRA, HORTA & CUNHA, 2010, p. 230).

A presença de metais pesados no meio ambiente pode ocorrer por meio natural e também através de atividades antrópicas. Dentre elas, destacam-se os processos industriais, através do

descarte inadequado de resíduos, por exemplo, nos setores de galvanoplastia, fundição de metal e nos processos das indústrias químicas.

3.5.1 Chumbo

O chumbo (Pb) é o quinto elemento do grupo IV A da tabela periódica, apresenta número atômico 82, massa atômica 207,19, densidade de 11,35 g/cm³ e valência 2⁺ e 4⁺. O sulfeto de chumbo (PbS) é o principal mineral do chumbo, além dele, existem diversos como: anglesita (PbSO₄), cerussita (PbCO₃) e piromorfita [Pb₅(PO₄)₃Cl]. A abundância média de Pb na crosta terrestre é de aproximadamente 16 mg.kg⁻¹ (DAVIES, 1990. P. 214).

Uma grande proporção do chumbo presente no meio ambiente tem origem na emissão veicular, principalmente na forma inorgânica. Os compostos inorgânicos do Pb estão presentes em uma variedade de produtos industriais e comerciais, incluindo plásticos, baterias, ligas, tintas, ligas metálicas, inseticidas, cabos elétricos e cerâmicas. Seu uso diversificado é atribuído principalmente à sua maleabilidade e resistência a corrosão (OLIVEIRA, 2011, p. 10).

A quantidade de chumbo dissolvido em águas superficiais e subterrâneas depende do pH, da concentração dos sais dissolvidos e dos tipos de superfícies minerais presentes. Nas águas superficiais e subterrâneas uma fração significativa do chumbo não é dissolvida e ocorre como precipitados (PbCO₃, Pb₂O, Pb(OH)₂, PbSO₄), íons sorvidos ou revestidos em superfícies minerais ou como matéria orgânica em suspensão (GWRTAC, 1997, p. 7).

3.5.2 Zinco

O zinco (Zn) é o primeiro elemento do grupo II B da tabela periódica, possui número atômico 30, massa atômica 65,38, densidade 7,14 g/cm³ e valência 2⁺. 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⁺, e dissolve-se em ácidos para

formar o cátion hidratado Zn (II), e em bases fortes para formar ânions de zincato (provavelmente $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) (USEPA,1980).

O zinco dissolvido pode ocorrer como íon livre hidratado ou como complexos dissolvidos 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 sorvido 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.

3.5.3 Contaminação por metais pesados

Os metais pesados causam distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. Pelas características de bioacumulação e biomagnificação, as concentrações consideradas normais aumentam expressivamente, tornando-se tóxicas para diferentes espécies da biota e para os seres humanos. A persistência no ambiente leva a efeitos de longo prazo, mesmo depois das emissões serem interrompidas (TAVARES et al., 1992, p. 147).

O mesmo autor define que a toxicidade dos metais vai depender de sua dose, do tempo de exposição, da sua forma física e química e da via de administração/absorção. Entretanto o caráter tóxico ao homem de um determinado metal numa determinada forma química dependerá de sua interação com o organismo humano. Essa interação ocorre em três estágios, sendo primeiro o estágio de entrada e absorção; segundo o estágio de transporte, distribuição, acumulação, biotransformação no organismo e ocorrência de efeitos; e terceiro, o estágio de saída do organismo.

Portanto, a exposição ou injeção de produto contaminado por metais pesados pode acarretar desde um leve problema de pele a sérios efeitos no organismo.

Segundo o Conselho Regional de Química (2006), a saúde humana depende diretamente dos elementos químicos, entretanto, a dose que é aplicada no organismo vai determinar se eles serão benéficos ou prejudiciais. A Tabela 02 mostra os danos causados no organismo para os metais pesados zinco e chumbo e suas diferentes formas de contaminação. Nela é possível notar

que os seus efeitos no ser humano são diversos e a forma de contaminação pode ser por via respiratória, ingestão ou contato dérmico.

Tabela 02: Danos causados no organismo humano pelos metais pesados estudados e suas diferentes formas de contaminação.

| Elemento | Danos ao organismo humano | Formas de contaminação |
|-----------------|---|---|
| Zinco (Zn) | Tosse, febre, náusea, vômitos | Contato com resíduos de indústrias metalúrgicas |
| Chumbo (Pb) | Dores abdominais, distúrbios na visão, paralisia nas mãos | Tintas e alimentos contaminados por pesticidas à base do elemento |

Fonte: Revista Mundo Estranho, 2014.

Para evitar que altas concentrações de metais sejam despejadas nos corpos hídricos, o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, em 13 de maio de 2011, publicou a Resolução nº 430, a qual complementa e altera a Resolução nº 357 de 2005. Nessa nova resolução, foram estabelecidas condições e padrões para lançamentos de efluentes, dentre os parâmetros inorgânicos e orgânicos listados, encontram-se os metais pesados.

A Tabela 03 apresenta os valores estabelecidos pela resolução para lançamento de substâncias inorgânicas.

Tabela 03: Valores máximos de descarte efluentes segundo a Resolução CONAMA nº430/2011 para os metais estudados.

| Parâmetros inorgânicos | Valores máximos |
|-------------------------------|------------------------|
| Chumbo total | 0,5 mg/L Pb |
| Zinco total | 5,0 mg/L Zn |

Fonte: CONAMA, 2011.

Para o presente trabalho foram selecionados os metais zinco e chumbo como foco da pesquisa. O primeiro devido sua essencialidade para o desenvolvimento dos organismos e o segundo visto seu alto potencial de contaminação.

3.5.4 Parâmetros que influenciam a adsorção de metais pesados

Alguns parâmetros afetam ou podem afetar a interação metal/adsorvato. Neste tópico alguns parâmetros serão relacionados com as alterações causadas por eles nessa interação, sendo levantados pontos positivos e negativos, a partir das literaturas estudadas.

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

3.5.4.1 Tempo de Contato

O tempo de contato é um fator importante a ser estudado, pois especifica qual o período que o adsorvato e o metal devem ficar em contato para que ocorra a remoção.

Duarte et al, (2002) estudaram a aplicação da zeólita natural estilbita (STI-nat) como adsorvente de metais pesados em efluentes industriais aquosos. O material zeolítico empregado foi retirado da Bacia do Parnaíba. Ele passou por dois tipos de tratamentos, através de agitação com NaCl e NaOH, com o objetivo de obter a estilbita em sua forma sódica. Foi utilizado 1 g da zeólita em contato com 40 mL de solução do metal, sob agitação contínua (16 rpm). Foram verificados os tempos de contato de 2, 6, 15 e 24 horas. Em relação à zeólita natural, sem tratamento, verificaram que 2 horas foram suficientes para que houvesse uma remoção de chumbo de 14 mg/g, visto que em 24 horas foram removidos 14,98 mg/g. Já a remoção de cobre foi de 4,04 mg/g em 2 horas e 5,28 mg/g em 24 horas. Entretanto, quando a concentração inicial foi aumentada para 500 mg.L⁻¹, houve uma melhora na adsorção pelas zeólitas tratadas, em relação à natural, no tempo de contato de 2 horas. Na remoção de chumbo observa-se um aumento de 68% na STI-nat para 97 e 99,9%, respectivamente, na STI-NaCl e na STI-NaOH. Nesse estudo, o aumento do tempo de contato não teve influência significativa, sendo apenas 2 horas foram suficientes para que a adsorção ocorresse efetivamente.

Saqueto et al. (2010) verificaram a capacidade da zeólita natural escolécita na adsorção dos metais Cd²⁺, Cr³⁺ e Pb²⁺ em soluções aquosas. O sólido em questão é oriundo do município de Morro Reuter, estado do Rio Grande do Sul. Foram avaliados os períodos de 3, 9 e 24 horas de contato do adsorvente com a solução contaminada. Nos experimentos, utilizou-se a concentração inicial da solução 50 mg.L⁻¹, 2 g da zeólita e o pH foi variado em 3, 4 e 5. Os resultados obtidos apontam que o tempo mínimo, 3 horas, foi suficiente para que a adsorção ocorresse para todos os metais estudados. A remoção chegou a 100% nos metais Cd²⁺ e Cr³⁺, em todas as variações de pH. Já em relação ao Pb²⁺, 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.

Esfahani & Faghihian (2014) verificaram a capacidade da zeólita beta em adsorver íons Pb²⁺. A zeólita foi modificada por etilenodiamina (EDA) e monoetanolamina (MEA), onde

houve uma alteração na morfologia do material. O sólido sem modificações apresentava grandes flocos em sua estrutura, após a modificação, obteve-se flocos menores. A redução dos flocos proporcionou uma maior área superficial, e, conseqüentemente, melhor desenvolvimento na adsorção, como foi notado nos testes posteriores. A concentração inicial utilizada foi de 500 mg.L⁻¹ de Pb²⁺. O tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato foi variado entre 30 e 1440 minutos, em constante agitação. Os resultados mostraram que houve um equilíbrio da adsorção em 50 minutos, chegando a 50% e a 48%, para as zeólitas modificadas com EDA e MEA, respectivamente. Já a zeólita natural, apresentou o máximo de adsorção de 20%.

3.5.4.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH é outro parâmetro importante que afeta a capacidade de adsorção de espécies em solução. De forma geral, os aluminossilicatos não devem ser empregados em pH extremamente ácidos, exceto por períodos de tempo muito curtos. De acordo com Aguiar, Novaes & Guarino (2002, p. 1152), a protonação da camada octaédrica é seguida pela lenta hidrólise da estrutura de alumínio que acarreta a perda gradual da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e, em alguns casos, o colapso da estrutura. Entretanto, deve-se observar o limite de solubilidade dos metais, visto que muitos precipitam em valores elevados de pH. Por isso é necessário o estudo do pH ideal para que ocorra a adsorção sem que a estrutura do sólidos seja danificada e que não haja a precipitação do metal.

É sabido que o pH possui grande importância no processo de adsorção, por influenciar o caráter dos íons trocáveis e também da própria zeólita, pois durante o processo de troca iônica em soluções muito ácidas (geralmente pH <3,0), ocorre uma competição entre os cátions metálicos e os prótons do meio, com os sítios ativos das zeólitas. Em contrapartida, pode ocorrer a precipitação dos íons metálicos, quando empregada em solução alcalina (geralmente pH >8,0) sendo necessários trabalhos com valores intermediários de pH (VACLAVIK, 2010).

Além disso, o pH determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato. De modo geral, o adsorvato e o adsorvente 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).

Diante disso, Huang & Hao (1989) estudaram a influência da variação do pH da solução na adsorção de metais. A primeira etapa do trabalho foi verificar a faixa de pH não prejudicial à estrutura da zeólita mordenita. Eles observaram que em meio ácido ocorria a dissolução do alumínio e em pH acima de 9,0 ocorria a dissolução do silício. Desse modo, foi estabelecida

uma faixa entre 4,0 e 7,0 para a realização dos testes posteriores. Na segunda etapa, verificaram qual o pH ideal para a adsorção dentro da faixa estabelecida. Os metais analisados foram: Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , na concentração inicial de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. De acordo com os resultados, a taxa de remoção permaneceu relativamente constante, na média de remoção de 85, 83, 60 e 35% para o Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , e Zn^{2+} , respectivamente. Na faixa do pH neutro a alcalino, houve um significativo aumento na remoção, chegando a quase 100% em pH próximo a 4.

Correia et al. (2010) estudaram a capacidade de adsorção de zinco em solução aquosa pela zeólita natural zeobasalto, extraída da região do Planalto Catarinense, e pela zeólita comercial zeopura, advinda de Cuba. O objetivo foi estabelecer uma comparação entre os materiais zeolíticos e verificar a influência do pH no processo de adsorção. Considerando que em pHs acima de 6,0 verificou-se a precipitação do metal e, conseqüentemente, a redução da adsorção, foram estudados outros dois valores de pH, 4,5 e 5,5. O aumento no valor de pH de 4,5 para 5,5 proporcionou um acréscimo de 2% (94,9 para 96,9) na porcentagem de Zn adsorvido, na menor dosagem do metal $0,019 \text{ mmol.L}^{-1}$. Vale ressaltar que não houve diferença significativa entre as zeólitas na capacidade de adsorção.

A indústria nuclear tem se expandido com o passar dos anos, entretanto, um grande problema desse seguimento é o descarte de urânio. Esse elemento radioativo requer grande atenção, devido ao seu alto poder contaminante. Camacho, Deng & Parra (2010) pesquisaram a remoção de urânio de águas subterrâneas pela zeólita natural clinoptilolita. O sólido é oriundo do Condado de Sweetwater, Wyoming, EUA. Foram realizados experimentos em lote, com o intuito de avaliar a influência do pH na adsorção de urânio. O efeito do pH foi avaliado nas variações de 3,0, 5,0, 6,0, 7,0 e 9,0, utilizando-se 100 mL da solução contaminada, com concentração inicial de 10 mg.L^{-1} de urânio e 1 g da zeólita estudada. A solução ficou em agitação por 5 dias. Os resultados obtidos após esse período apontam que a adsorção mínima ocorreu em pH 9,0, removendo apenas 0,02 mg/g. O melhor desempenho foi notado no pH 6,0, apresentando remoção de 0,7 mg/g. Os autores explicaram que o comportamento pode estar ligado a presença urânio mono e polinuclear. O íon uranil $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ é espécie dominante em pH abaixo de 3,0. Quando em pH 3,0 há hidrólise mononuclear do uranil, tornando-o prontamente disponível à adsorção. Em valores de pH de 3,0 a 5,0, estão presentes produtos polinucleares, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$ e $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ e em pH acima de 5,0 a hidrólise é mais intensa, formando o produto polinuclear $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$. Essas espécies são mais facilmente adsorvidas, entretanto, a adsorção de urânio é limitada em pH acima de 9,0, porque não há produtos de hidrólise suficientes disponíveis.

3.5.4.3 Dosagem do adsorvente

A massa da zeólita aplicada também é um fator que interfere diretamente no processo de adsorção.

Çoruh & Ergun (2009) avaliaram a capacidade de adsorção de íons Ni^{2+} pela zeólita clinoptilolita. Foram utilizadas amostras de clinoptilolite agitadas com 100 mL de solução de níquel a 50 mg.L^{-1} , durante 60 min. Os resultados apontaram a remoção de 55%, quando utilizados $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ da zeólita. A medida que a dosagem foi aumentada, houve também melhora na adsorção, chegando a 74% na dosagem de 40 g.L^{-1} .

No mesmo sentido, Veli & Alyus (2006) apuraram a adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} utilizando a zeólita natural bentonita em solução aquosa, através de estudos em lote. A concentração inicial do contaminante metálico foi 100 mg.L^{-1} . A solução foi agitada juntamente com a zeólita durante 2 horas. Variou-se a dose do adsorvente em 0,1g e 0,9 g. Notou-se que a medida que a dosagem foi aumentada, até a massa 0,4 g, a adsorção de Zn^{2+} também sofreu aumento, chegando a 100%, isso devido ao aumento da área superficial, onde ocorre a adsorção. As dosagens acima de 0,4 g manteve equilíbrio na adsorção em 100%. A remoção dos íons Cu^{2+} aumentou exponencialmente, a medida que foi utilizada uma massa maior, chegando a 100% na última dosagem.

Mazloomi & Jalali (2016), verificaram a influência da dosagem do adsorvente na capacidade da zeólita natural iraniana clinoptilolita, advinda da província de Saman, em remover íons amônio de efluentes industriais. Foram realizados testes de equilíbrio em lote, com concentração inicial de 40 mg.L^{-1} , em agitação durante 20 minutos. O efeito da dosagem de zeólito natural sobre a remoção de NH_4^+ foi investigado utilizando-se de 2-200 g do sólido, em temperatura ambiente e pH 7,0. A adsorção aumentou conforme maior quantidade de adsorvente foi acrescentada e chegou a 90% na dosagem de 30 g. Nas dosagens posteriores a adsorção continuou aumentando, entretanto em proporções menores, chegando a 100% na última dosagem 200 g.

Entretanto, Kaya e Ören (2005), descobriram que o acréscimo da concentração do mineral bentonita resultou num declínio da adsorção de Zn^{2+} . A concentração inicial da solução aquosa contaminada foi 200 mg.L^{-1} . O aumento da concentração do sólido de 1 para 10 g reduziu a adsorção de 64 para 52%. Os autores explicam que isso pode ter ocorrido devido a formação de agregados, o que reduz a área superficial onde ocorre o processo de adsorção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS

No presente estudo foram utilizadas três amostras de zeólitas: a estrutura beta e os derivados do precursor lamelar PREFER (ferrierita e PREFER parcialmente esfoliado). Esses sólidos foram usados como adsorventes e avaliados na remoção de Pb e Zn em solução aquosa.

Todas as sínteses foram realizadas no Laboratório de Química, na Universidade Federal Fluminense, Instituto de Ciências Exatas, Volta Redonda- RJ.

4.1.1 Precursor Lamelar PREFER

A síntese foi adaptada segundo o estudo de Pietre (2012). Inicialmente, o gel de síntese foi confeccionado, para isso utilizou-se 9,32 g de Fluoreto de Amônio (NH_4F) em 8,00 mL da solução de Ácido Fluorídrico (HF) 11%, e, em seguida, adicionou-se 10,04 g de Fumed Sílica (Sílica Vaporizada), mantendo a mistura homogênea.

Subsequentemente, inseriu-se 1,12 g de Aluminato de Sódio (NaAlO_2) seguido de agitação. Também foi colocado, lentamente, 26,24 g do direcionador estrutural orgânico 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina à mistura. O gel inicial apresentava razão molar de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{R}/\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}/\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$, com relação molar de 1/25/25/38/28/1/238, sendo R=4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, razão molar Si/Al \cong 50.

Para a formação do PREFER, a mistura sofreu agitação mecânica à temperatura ambiente por 90 minutos e foi levada a uma autoclave de aço inoxidável devidamente selada por 120 horas a 175°C. O sólido final foi filtrado, lavado com água destilada e seco em dessecador. Esse material foi separado para posteriores conversões.

4.1.2 Zeólita Ferrierita

Para a obtenção da zeólita tridimensional ferrierita, o PREFER foi filtrado e calcinado a 560°C (1°C/minuto) em atmosfera de N_2 , trocando-se o N_2 por O_2 ao alcançar 560°C e mantendo-se por mais 3 h.

4.1.3 PREFER parcialmente esfoliado – (formação parcial do ITQ-6)

A esfoliação do PREFER para obtenção do sólido parcialmente esfoliado foi adaptada de Pietre (2012). O processo dividiu-se em duas etapas. Na primeira, em um béquer de vidro (100 mL), foram adicionados 2,096 g de Brometo de hexadecildeciltriethylamônio (CTABr) e aproximadamente 6 mL de água destilada. Realizou-se uma leve agitação manual, em seguida fez-se a adição de 8 mL (TPAOH 20%) e 20 mL de água destilada. A mistura foi colocada em agitação magnética por quatro horas.

Posteriormente, inseriu-se 2,008 g do PREFER sintetizado anteriormente. O pH da mistura ficou próximo a 14. A solução foi transferida para um balão de fundo redondo e levada ao refluxo em banho de óleo a 60°C, onde permaneceu por 20 h, sob constante agitação magnética.

Na segunda etapa, após a retirada do refluxo, o pH foi verificado e ajustado com Ácido clorídrico (HCl) concentrado, com a finalidade de obter o pH no valor de 13, para evitar a formação indesejável do material mesoporoso MCM-41. Subsequentemente, para forçar a separação das lamelas, a suspensão foi colocada em um aparelho de ultrassom (AAKER, 40KHz), onde permaneceu por 1 h, trocando-se água de 10 em 10 min, para evitar aquecimento acima de 50°C e, conseqüentemente, a formação indesejável do MCM-41. Em seguida, o material foi filtrado, lavado com água destilada em abundância e seco em dessecador por 24 h. Posteriormente, a calcinação, nas mesmas condições da zeólita ferrierita, originou o sólido parcialmente esfoliado.

4.1.4 Zeólita beta

A metodologia utilizada para a síntese da zeólita beta foi fundamentada no estudo de Zhang et al. (2010). O procedimento consistiu em adicionar 0,19 g de Hidróxido de sódio (NaOH) e 0,76 g de Aluminato de sódio (NaAlO₂) em 36,50 mL de Hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) 20%.

A mistura foi homogeneizada através de agitação mecânica durante 10 minutos. Foram adicionados, minuciosamente, 1 gota de Tetraetilortossilicato (TEOS) a cada 2 segundos, totalizando 23,00 mL, sempre com agitação mecânica constante. O gel obtido possuía razão molar inicial de Al₂O₃/SiO₂/Na₂O/TEAOH/H₂O de 1/22/1,5/11/353, e razão Si/Al \cong 44.

Posteriormente, após a adição completa dos reagentes, o gel passou por agitação à temperatura ambiente por 4 horas e tratamento hidrotérmico em estufa, através de autoclave de aço inox revestida de teflon, a 140°C por 48 horas. O sólido foi isolado através de filtração e lavagem com água destilada abundante, e, finalmente, secagem. Após seco, o sólido foi

calcinado a 560°C (1°C/minuto) em atmosfera de N₂, trocando-se por O₂ ao alcançar 560°C e mantendo-se por mais 3 h.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) consiste em uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos, podendo ser aplicada em diversos campos. A caracterização ocorre pelo fato de a maior parte dos cristais ser ordenada em planos cristalinos separados uns dos outros, com distâncias da mesma grandeza dos comprimentos de ondas dos raios-X, portanto, quando o feixe de raios-X interage com os átomos presente ocorre à difração (ALBERS et al., 2002).

Essa técnica foi utilizada para a caracterização da formação das fases zeolíticas dos materiais estudados, através do método em pó.

As análises foram realizadas utilizando o equipamento Rigaku Miniflex com radiação CuK α (40 KW, 40 mA) na faixa de 10° a 40° para o PREFER, de 0 a 50° para o PREFER parcialmente esfoliado e de 5° a 40° para as zeólitas beta e ferrierita, em 2 θ e velocidade de varredura de 2°.min⁻¹.

4.2.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise elementar semi-quantitativa foi realizada através da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), para a qual foi utilizado o equipamento Bruker S8 Tiger.

A técnica de fluorescência de raios-X (FRX) é utilizada com a finalidade de obter tanto dados qualitativos quanto quantitativos. A técnica baseia-se em medir as intensidades dos raios-X emitidos pelo elemento que constitui a amostra, uma vez excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em partículas aceleradas ou ondas eletromagnéticas (MELO JÚNIOR, 2007).

Essa técnica de análise elementar semi-quantitativa proporciona a determinação dos maiores constituintes das zeólitas, expressos sob a forma de óxidos. O silício e o alumínio são os principais componentes de zeólitas e a relação Si/Al é um fator significativo a ser apresentado sobre o material, pois, através desta relação, pode-se conhecer a possível aplicabilidade de tal material na adsorção de metais pesados. (PAPROCKI, 2009, p. 54)

A amostra é excitada com raios-X, a radiação incidente ejeta elétrons de camadas interiores do átomo que são ocupadas por elétrons de camadas exteriores, o excesso de energia

resultante dessa transição é dissipado como fótons, sendo esta radiação característica para cada elemento químico. A concentração de cada elemento é detectada através da medição da intensidade da energia associada com cada transição de elétrons (BECKHOFF et al., 2006 apud GUADALUPE, 2013).

4.2.3 Fisissorção de N₂

Medidas de porosidade foram obtidas por adsorção de nitrogênio, no equipamento Micromeritics ASAP 2420. Nesse método, o gás passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77K), sob baixas pressões. O N₂ adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico. Ao aquecer a amostra, pela perda de contato do N₂ líquido com a célula de amostragem, o N₂ é dessorvido. A área dos picos é proporcional à massa de N₂ dessorvida. A partir do volume de N₂ obtido no ensaio e utilizando a equação de BET, determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada (UFF, 2017).

As amostras foram previamente tratadas sob vácuo a 200°C por 4h antes das medidas. Foram feitas as isotermas de adsorção e dessorção na temperatura do nitrogênio líquido. Os dados foram tratados para determinar a área específica (BET), área de microporos, área superficial externa e volume de microporos através do método *t-plot*.

4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO OS CÁTIOS DE INTERESSE

A solução contendo zinco, com a concentração de aproximadamente 100 mg.L⁻¹, foi obtida através do Nitrato de zinco P.A. (Zn(NO₃)₂.6H₂O) (Vetec). A solução contendo chumbo, também com a concentração de aproximadamente 100 mg.L⁻¹, foi obtida através da diluição da solução padrão monoelementar de Chumbo para AA/ICP (Specsol) a 1000 mg.L⁻¹.

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

4.4 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL

Para verificar o pH da solução do metal que seria mais propício à adsorção dos metais, utilizou-se os seguintes valores de pH: 3,5, 4,5 e 5,5 para zinco e 4,5, 5,5 e 6,5 para chumbo. O

ajuste do pH foi realizado através das soluções de ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Vale ressaltar que o pH inicial da solução de zinco era 5,5 e da solução de chumbo 1,5.

A obtenção dos valores de pH foi realizada com o auxílio do pHmetro de bancada da marca Marte, modelo MB-10.

No experimento de adsorção, preparou-se 60 mL de uma solução aquosa dos metais, com pH inicial ajustado e adicionou-se aproximadamente 50 mg das zeólitas, agitados magneticamente por 30 minutos, à temperatura ambiente.

Após o tempo de agitação, foram retiradas alíquotas de 250 μl em triplicata, as quais foram analisadas no espectrofotômetro de absorção atômica, a fim de verificar em qual valor de pH obteve-se maior remoção de metais. É relevante salientar que os valores de concentração lidos sempre estiveram dentro da faixa de valores de concentração usados para a montagem da curva analítica.

4.5 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO E DA DOSAGEM DO ADSORVENTE

A avaliação do tempo de contato ideal foi realizada após a verificação do melhor pH obtido nos estudos anteriores. Foram avaliados os tempos de contato de 5', 10', 20', 30', 60' e 120', para os íons Zn^{2+} e Pb^{2+} .

Para isto, pesou-se 50 mg das zeólitas e adicionadas separadamente a 60,00 mL da solução a 100 mg.L^{-1} de Zn^{2+} e, da mesma maneira, à solução de Pb^{2+} . A solução passou agitação constante em agitador eletromagnético, à temperatura ambiente. A cada tempo de contato específico foram retiradas 2 alíquotas de 250 μl . Deve-se destacar que o valor total das alíquotas retiradas não excede 5% do valor total do volume da solução.

Os mesmos testes foram realizados com o dobro da dosagem do adsorvente (100 mg), com a finalidade de verificar se o aumento da massa proporciona melhor desempenho na adsorção.

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 CICLOS NECESSÁRIOS PARA LIMPEZA DA SOLUÇÃO CONTAMINADA

Foi realizado um conjunto de experimentos com o objetivo de determinar a quantidade de ciclos que a solução contendo os metais pesados necessitaria passar, sempre com a adição

de um novo lote de zeólitas, para que ficasse com a concentração mínima necessária para descarte, segundo as normas da legislação vigente.

Os testes foram realizados nas mesmas condições já apresentadas, ou seja, através de 60 mL da solução contendo cada metal (aproximadamente 100 mg.L^{-1}) e 50 mg da zeólita. Para cada adição, o sistema permaneceu em agitação mecânica por 30 minutos, foi filtrado, para a retirada da zeólita, e passou por uma nova adição do sólido. Vale ressaltar que a cada adição, colocava-se zeólita ainda não utilizada, ou seja, que ainda não havia passado por teste de adsorção.

4.7 TESTES DE REGENERAÇÃO DAS ZEÓLITAS

Após os experimentos convencionais, foram realizados testes de regeneração da zeólita de melhor desempenho, com a finalidade de verificar a capacidade de adsorção do material, à medida que fosse utilizado em novos testes de adsorção. As condições dos experimentos foram as mesmas dos demais testes, 60 mL da solução monoelementar (aproximadamente 100 mg.L^{-1}), 50 mg da zeólita, durante 30 minutos de agitação. A zeólita de melhor desempenho foi filtrada, separada e seca em dessecador por 24h. Em seguida, esse sólido foi trocado ionicamente com uma solução de nitrato de sódio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, durante 48h.

Esse procedimento se faz necessário para retirar o metal adsorvido nos sítios da zeólita e restaurar com os cátions de compensação originais, os íons sódio. O material foi lavado, filtrado com água destilada e seco em dessecador, para ser testado novamente em um novo ciclo. Foram executados o total de 2 experimentos de regeneração, após o teste inicial.

4.8 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS PESADOS

4.8.1 Espectrofotometria de Absorção Atômica

A quantificação do zinco e do chumbo foi realizada através 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, foi necessária a confecção da curva analítica de cada elemento analisado. A curva foi construída a partir dos valores da absorbância e da concentração, obtidos durante a calibração do aparelho. Os padrões são preparados a partir de soluções estoques de cada metal

contendo 1g.L^{-1} . Essas soluções são encontradas em ampolas, obtidas comercialmente em seus sais com pureza garantida. Para cada concentração padrão utilizada, foi detectado pelo aparelho um valor de absorvância, e assim, a montagem da curva foi possível.

Também foram realizados os cálculos dos Limites de Detecção e Quantificação (LD e LQ), a partir da curva analítica e da leitura de dez brancos, através das equações:

- Limite de Quantificação:

$$LQ = 10 \times \frac{s}{b} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde: s : é o desvio padrão da curva (reta do gráfico);

b : é o coeficiente angular da reta ($y = a + bx$)

$$LQ = 10 \times \sigma_{branco} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: σ_{branco} : é o desvio padrão de dez brancos

- Limite de Detecção:

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

Onde: s : é o desvio padrão da curva (reta do gráfico);

b : é o coeficiente angular da reta ($y = a + bx$).

$$LD = 3 \times \sigma_{branco} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde: σ_{branco} : é o desvio padrão de dez brancos

Com o objetivo de obter uma melhor confiabilidade dos resultados obtidos nos testes de adsorção, foi necessário o cálculo da média das amostras, do desvio padrão e do erro, para análise estatística e verificação da tendência dos resultados obtidos. O cálculo da média foi realizado de acordo com a seguinte equação:

$$\bar{x} = \frac{\sum X}{n} \quad \text{Eq.5}$$

Onde: X é o valor de cada amostra e n o número de amostras.

A partir dos valores obtidos na média foi possível calcular o desvio padrão da média, assim como o erro padrão da média, de acordo com as equações abaixo:

- Desvio padrão da média

$$s = \frac{\sqrt{\sum (X - \bar{x})^2}}{n - 1} \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo X o valor de cada amostra, n o número de amostras e \bar{x} a média das concentrações.

- Erro padrão da média:

$$SE = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde: s é o valor do desvio padrão obtido na equação 3 e n o número de amostras.

Os valores obtidos foram utilizados para a construção das tabelas e dos gráficos de adsorção. Também houve a necessidade de calcular a porcentagem de adsorção de cada zeólita, para isso foi utilizada a seguinte equação:

$$\alpha = \frac{ci - ce}{ci} \times 100 \quad \text{Eq. 8}$$

Onde: ci é a concentração inicial da solução contaminada com o metal e ce é a concentração de equilíbrio do metal após a adsorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

5.1.1 Difração de Raios-X(DRX)

O difratograma do precursor lamelar PREFER (figura 09), pode ser comparado com o estudo de Schreyeck et al. (1996, p. 263). Os autores citados verificaram um sinal intenso em $2\theta \cong 6,8^\circ$, e, apesar de neste trabalho não ter sido realizada a leitura para valores entre 5° e 10° , é possível relatar a formação bem sucedida da fase lamelar zeolítica, visto que os demais sinais foram similares à literatura e observou-se também que a partir desse sólido, foi possível efetivamente formar a zeólita 3D Ferrierita.

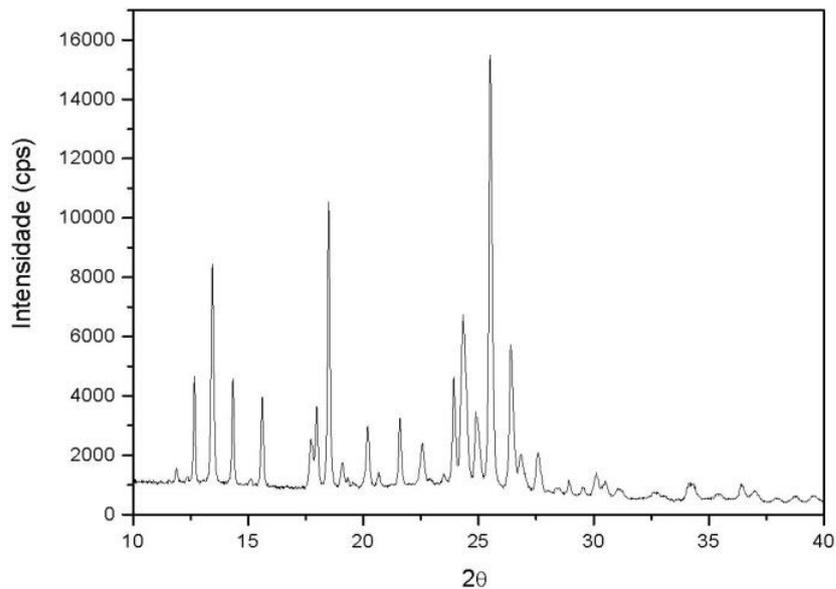


Figura 09: Difração de raios-X do PREFER

Em relação à zeólita ferrierita, ao comparar os dados dos difratogramas (figura 10), com os padrões estabelecidos na coleção DRX simulados para zeólitas, realizado por Treacy & Higgins (2007), nota-se que houve a formação zeolítica sem a presença de impurezas (sem fase amorfa ou impurezas cristalinas referentes a outras estruturas). Os dados apresentam grande similaridade dos perfis, visto que as principais diferenças estão relacionadas com as intensidades relativas de alguns sinais. Mas é possível verificar pico característico da ferrierita na faixa de $24,88$ a $25,44$ (SILVA et al., 2015). Deve-se destacar que os sinais mais intensos deste estudo são relativos aos planos (020) e (040).

É comum encontrar diversos perfis de difração para ferrieritas na literatura, com intensidades relativas de seus sinais variando em função do tipo de amostra. Esses diferentes

perfis observados podem estar relacionados com contrações e expansões de alguns planos cristalográficos da estrutura contendo imperfeições, que pode resultar em ligeiras diferenças nos parâmetros de célula unitária (RICE, TREACY & NEWSAM, 1994). Essas variações em suas intensidades de planos cristalinos podem causar diferenças nas formas e nos tamanhos médios dos cristais encontrados nas diversificadas sínteses, consequência das distintas taxas de cristalização dos sólidos em função das condições físico-químicas e reagentes usados em suas preparações (PIETRE, 2012).

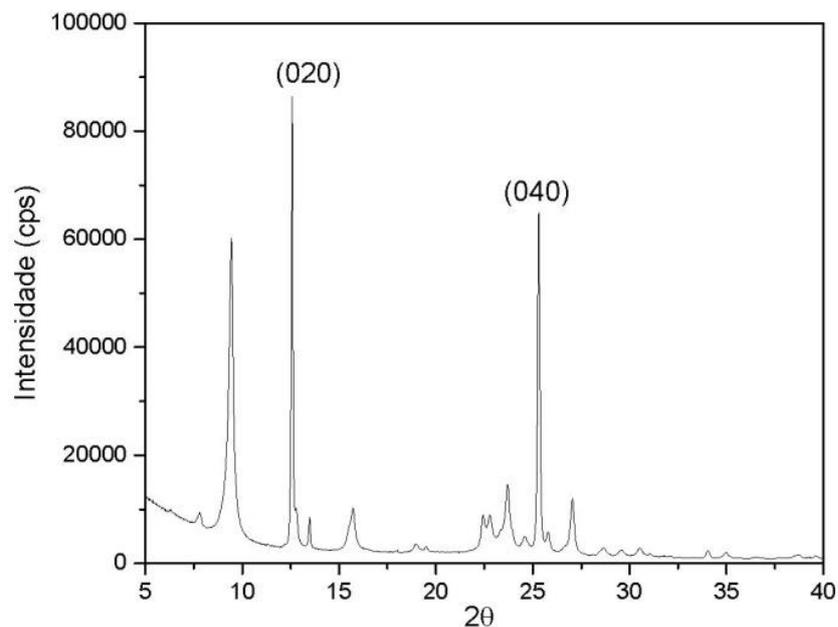


Figura 10: Difração de raios-X da Ferrierita.

De forma análoga a observação da ferrierita, a difração de raios-X também foi utilizada para a caracterização da esfoliação, que, propositalmente, não foi realizada completamente. Uma esfoliação elevada implica na remoção do Al estrutural, ou seja, responsáveis pela capacidade de troca iônica. Dessa forma, tentou-se arquitetar uma esfoliação controlada do precursor lamelar. Ao comparar os difratogramas do PREFER (figura 9) e do mesmo após a esfoliação (figura 11), nota-se que houve um alargamento nos sinais e perda de intensidade. Isso comprova que houve uma desordem estrutural do material e, além disso, nota-se que os sinais remanescentes são atribuídos a ferrierita, indicando que essa estrutura ainda está presente em grandes quantidades. Dessa forma, com base nessas observações, presume-se uma esfoliação parcial bem sucedida, como será confirmada pelas análises estruturais.

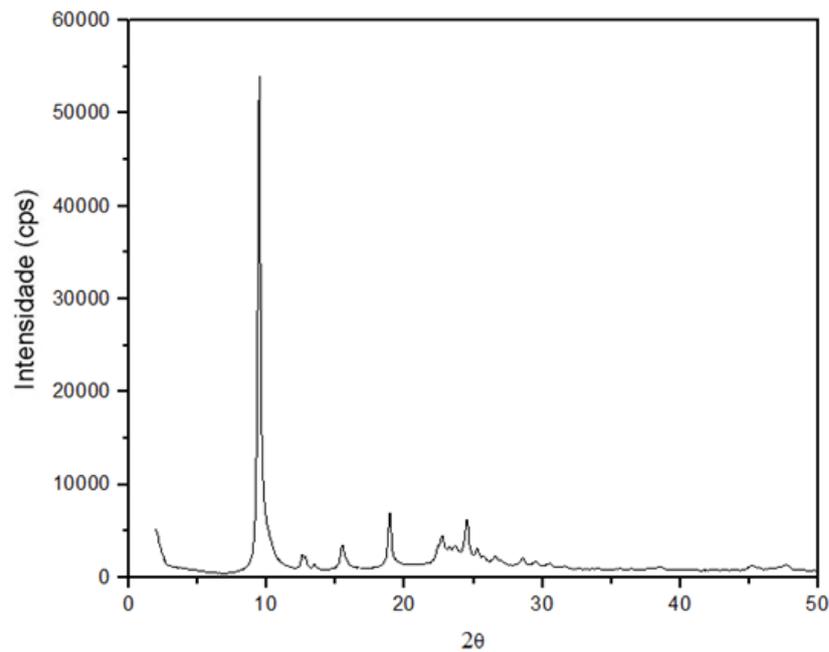


Figura 11: Difração de raios-X do PREFER parcialmente esfoliado.

Para os dados adquiridos nos difratogramas da zeólita beta, como pode ser observado na figura 12, é possível notar a semelhança com os da literatura, onde apresentaram padrão de difração bem definido, se comparados com o apresentado por Zhang et al. (2010), com sinais de difração intensos em $2\theta = 7.8^\circ$ e 22.5° , sem a presença de impurezas, característicos da estrutura beta.

O sinal na região entre 5° e 10° apresentou um alargamento, que, segundo Sagarzazu & González (2013, p. 640), pode estar ligado à proporção de polimorfos na estrutura, a qual é sensível às variações na sequência de empilhamento desses polimorfos beta. Se a sequência de empilhamento conduzir a formação de muitos defeitos estruturais, haverá o alargamento dos sinais de difração nessa região.

Dessa forma, com base nos resultados apresentados, verificou-se que os sólidos adsorventes foram sintetizados a contento e sem a presença de eventuais impurezas.

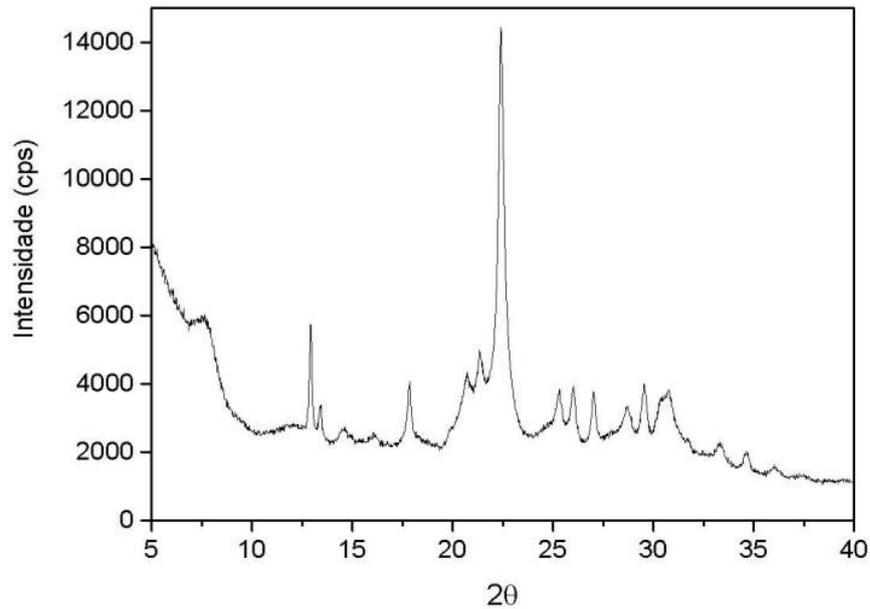


Figura 12: Difração de raios-X da Beta.

5.1.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A FRX possibilitou analisar as razões molares Si/Al dos sólidos zeolíticos resultantes, que podem ser comparados com os valores teóricos dos géis de síntese. Os resultados obtidos por FRX estão apresentados na tabela 04 e mostraram uma notável diferença entre valores teóricos e experimentais.

Tabela 04: Relações Si/Al para zeólitas beta e ferrierita nos géis de síntese e no produto final

| Estrutura | Si/Al_(gel) | Si/Al_(FRX) |
|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Beta | 44 | 34 |
| Ferrierita | 50 | 107 |
| Prefer parcialmente esfoliada | 50 | 133 |

Através dos dados obtidos foi possível verificar que a menor relação molar Si/Al (maior teor de Al) para a zeólita beta, quando comparada ao gel de síntese, pode estar relacionada com a não inserção na totalidade dos átomos de Si. Isso pode ter ocorrido por terem sido solubilizados juntamente com o sobrenadante, após a realização da síntese hidrotérmica. Em contrapartida, foi notado que aproximadamente menores valores da inserção total de Al (elevada razão molar Si/Al) na zeólita ferrierita e no PREFER parcialmente esfoliado. Com base nos valores obtidos, constata-se que o teor de Al é praticamente três vezes maior na zeólita

beta frente à ferrierita e aproximadamente quatro vezes maior em relação ao PREFER parcialmente esfoliado. Como esperado, o sólido parcialmente esfoliado apresentou menor teor de alumínio do que ferrierita, que pode ser consequência do procedimento de esfoliação.

Sendo assim, presumindo que todos os átomos de Al estejam inseridos tetraedricamente nas estruturas, é de se esperar, numa primeira análise, um melhor comportamento na adsorção de metais pesados para a zeólita beta, pois, conforme já relatado, os sítios de Al são responsáveis pela geração dos sítios de troca iônica nesses materiais.

5.1.3 Caracterização textural

A porosidade dos materiais estudados foi analisada por fisissorção de N_2 a baixa temperatura. A figura 13 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , para cada estrutura estudada.

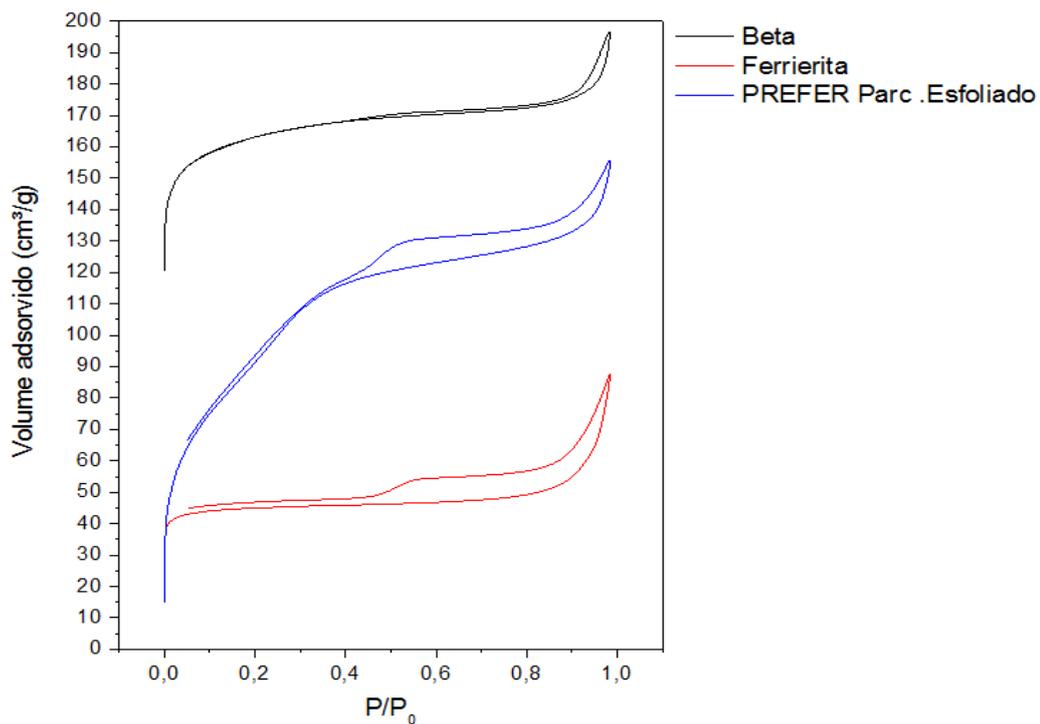


Figura 13 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 das zeólitas ferrierita e beta e do PREFER parcialmente esfoliado.

A isoterma observada para beta e ferrierita é do tipo I, característico de materiais essencialmente microporosos, de acordo com a classificação da IUPAC. Pode-se observar no início o aumento da adsorção de N_2 , a baixas pressões, que corresponde ao preenchimento dos

microporos. Posteriormente é possível notar que, com o aumento da pressão relativa, a taxa de adsorção tende a ser constante. A ferrierita apresenta comportamento ligeiramente diferente da beta, uma vez que a curva de adsorção não coincide com a dessorção, que pode ser consequência da natureza diferente do poro presente nesse sólido, por exemplo, a sua forma. (CALDEIRA, 2013; FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

Em contrapartida, para o sólido PREFER parcialmente esfoliado observa-se uma mistura de isotermas dos tipos I e IV. Isotermas do tipo IV são encontradas em materiais mesoporosos, ou seja, com poros maiores do que encontrados em estruturas microporosas.

Os valores obtidos das propriedades texturais dos materiais estudados estão detalhados na tabela 05.

Tabela 05: Propriedades texturais dos materiais sintetizados.

| Estrutura | S_{BET} (m².g⁻¹) | S_{EXT} (m². g⁻¹) | S_{MICRO} (m². g⁻¹) | V_{MICRO} (cm³. g⁻¹) |
|------------------------|---|--|--|---|
| Beta | 522 | 125 | 398 | 0,19 |
| Ferrierita | 143 | 27 | 117 | 0.06 |
| PREFER Parc. Esfoliado | 340 | 80 | 260 | 0.13 |

S_{BET} = Área superficial total, S_{EXT}= área superficial externa, S_{MICRO} = Área de microporos, V_{MICRO}= volume de microporos (t-plot).

De acordo com a tabela 05, o material PREFER parcialmente esfoliado apresentou valores de área externa bem maiores que a Ferrierita. Enquanto a ferrierita apresentou S_{EXT} = 26 m².g⁻¹, foram observados valores de área externa em torno de 80 m².g⁻¹ para o PREFER parcialmente esfoliado. Esse comportamento também foi observado por Pietre (2012) e Concepción (2004), em estruturas esfoliadas. Dessa forma, conforme relatado por difratometria de raios-X, fica evidente que ocorreu a esfoliação parcial, uma vez que houve aumento na área externa, mas retendo-se uma quantidade expressiva de microporos.

Em relação à área superficial total, a zeólita beta apresentou valores consideravelmente superiores aos derivados do PREFER, chegando a aproximadamente quatro vezes maiores que os da ferrierita.

Também foram verificados maiores valores da área e do volume de microporos. Como esperado, nota-se que novamente a zeólita beta destacou-se significativamente, em relação aos demais materiais estudados, em todos os parâmetros analisados. Vale também destacar que os valores de volume de microporos e área de microporos são bem maiores na amostra esfoliada,

em comparação à ferrierita, o que indica a maior presença de mesoporos não estruturais, formados devido ao empilhamento das placas (PIETRE, 2012).

Dessa forma, com base nos valores de análise elementar e das propriedades texturais dos sólidos, é de se esperar que a zeólita beta seja mais eficiente na adsorção dos metais estudados, em comparação à ferrierita e ao PREFER parcialmente esfoliado. Por outro lado, mesmo apresentando maior teor de Al frente ao sólido esfoliado, o PREFER parcialmente esfoliado apresenta maiores valores de volume de microporos, área superficial total e externa, que pode compensar a menor quantidade de sítios de adsorção.

5.2 ANÁLISE ELEMENTAR

5.2.1 Curva analítica

As figuras 14 e 15 apresentam as curvas de calibração para os metais analisados, chumbo e zinco. Através do levantamento das curvas analíticas é possível verificar que, para uma segurança na leitura, as amostras analisadas deveriam estar entre os valores de concentrações de 0,25 e 1,5 mg.L⁻¹ para zinco e 0,2 a 9 mg.L⁻¹ para chumbo. Para que as leituras estivessem dentro desses valores, foi necessária a diluição das amostras com água deionizada, e, desta forma, todos os valores obtidos estavam dentro da curva analítica de cada metal.

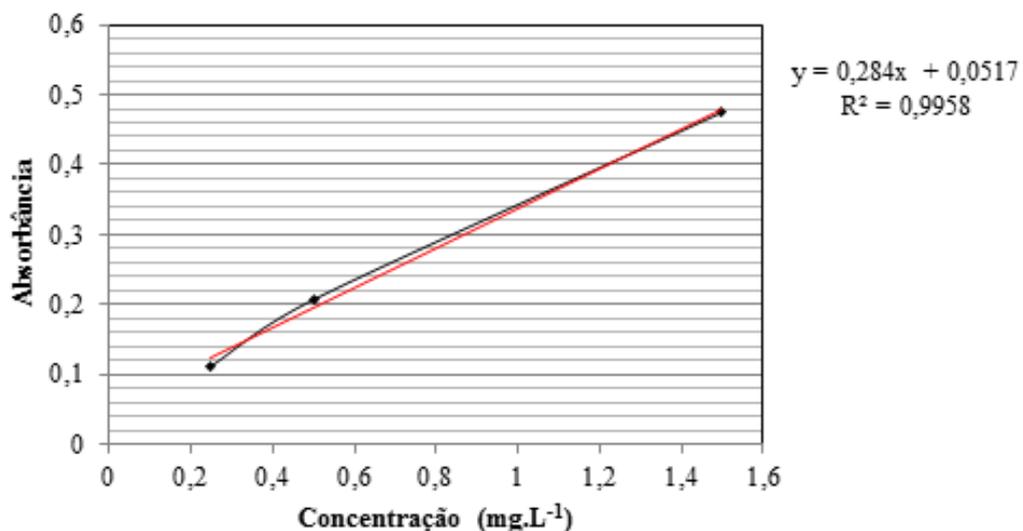


Figura 14 - Curva analítica para leituras de Zn

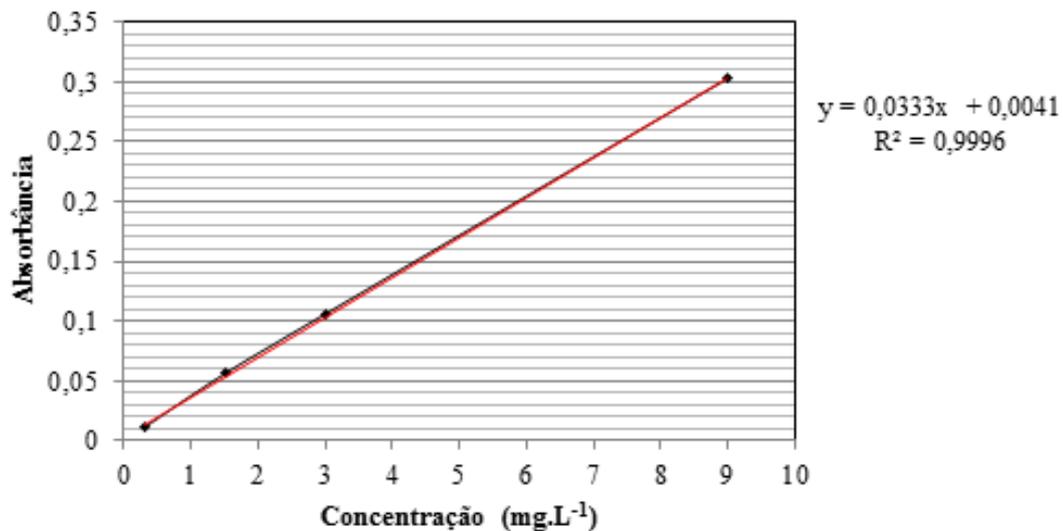


Figura 15 - Curva analítica para leituras de Pb.

Também foram levantados os valores dos Limites de Quantificação e de Detecção (LQ e LD) para cada metal, através da curva analítica e dos valores de dez brancos. Os brancos na leitura de Zn foram: 0; 0,001; 0,001; 0,002; 0,001; 0; 0; 0,001; 0,001 e 0,001. Os valores dos brancos para Pb foram: 0,001; 0; 0; 0,002; 0,003; 0,001; 0,001; 0; 0 e 0.

Os valores de LQ calculados a partir da curva analítica, através da equação 1, foram: $5,40 \cdot 10^{-3}$ para Pb e $1,05 \cdot 10^{-2}$ para Zn. Os valores obtidos a partir do desvio padrão dos brancos, equação 3, foram: $1,03 \cdot 10^{-2}$ para Pb e $6,32 \cdot 10^{-3}$ para Zn.

Os cálculos realizados para a obtenção do LD, com base nos dados da curva analítica, através da equação 2, foram: $1,79 \cdot 10^{-3}$ para Pb e $3,47 \cdot 10^{-3}$ para Zn. O LD baseado no desvio padrão dos brancos, foi realizado através da equação 4 e apresentou os seguintes resultados: $3,10 \cdot 10^{-3}$ para Pb e $1,90 \cdot 10^{-3}$ para Zn.

A partir dos valores obtidos, foi possível realizar as leituras de forma segura e com dados confiáveis.

5.2.2 Testes de adsorção de Zn²⁺

5.2.2.1 Influência do pH inicial da solução

Considerando que valores de pH da solução inicial acima de 6,0 propiciam a precipitação de metais como o zinco, foram realizados testes em três valores de pH (3,4, 4,5 e 5,5), em concentração inicial de 99,04 mg.L⁻¹. Os resultados experimentais do comportamento da concentração de Zn²⁺ nas soluções com as zeólitas, após exposição de 30 minutos são apresentados nas tabelas 06 e 07.

Tabela 06: Concentração final de zinco em mg.L^{-1} por amostra da Ferrierita em diferentes valores de pH.

| pH | C1 (mg.L^{-1}) | C2 (mg.L^{-1}) | C3 (mg.L^{-1}) | \bar{x} (mg.L^{-1}) | s | SE |
|-----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------------|------|------|
| 5,5 | 78,18 | 76,96 | 78,03 | 77,72 | 0,67 | 0,38 |
| 4,5 | 77,42 | 77,26 | 78,34 | 77,67 | 0,58 | 0,33 |
| 3,5 | 76,65 | 77,88 | 78,64 | 77,72 | 1,00 | 0,58 |

Nota: C1, C2 e C3 = concentrações das alíquotas após o período de adsorção, \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Tabela 07: Concentração final de zinco em mg.L^{-1} por amostra da Beta em diferentes valores de pH.

| pH | C1 (mg.L^{-1}) | C2 (mg.L^{-1}) | C3 (mg.L^{-1}) | \bar{x} (mg.L^{-1}) | s | SE |
|-----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------------|------|------|
| 5,5 | 58,75 | 59,21 | 58,75 | 58,90 | 0,26 | 0,15 |
| 4,5 | 58,90 | 59,06 | 59,06 | 59,01 | 0,09 | 0,05 |
| 3,5 | 63,49 | 62,88 | 62,73 | 63,04 | 0,40 | 0,23 |

Nota: C1, C2 e C3 = concentrações das alíquotas após o período de adsorção, \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Através dos resultados obtidos é possível verificar um significativo decréscimo das concentrações de zinco das amostras em relação à solução inicial, mostrando que ambos os materiais zeolíticos foram eficientes na remoção em todos os valores de pH analisados. Entretanto, observa-se menores valores de concentração para a zeólita beta em valores de pH 4,5 e 5,5, enquanto que o valor de concentração em pH 3,5 menos eficiente, indicando menor adsorção do metal (tabelas 8 e 9). Por outro lado, a zeólita ferrierita não apresentou alteração significativa dos valores lidos em função do pH.

Com os valores das concentrações, foi possível quantificar a porcentagem de metal adsorvido, através da equação 8, descrita na metodologia deste trabalho. Os resultados encontram-se nas tabelas 08 e 09 e no gráfico ilustrado na figura 16. Eles sugerem que a alteração do pH inicial da solução não influencia de forma significativa na adsorção de zinco, para a zeólita ferrierita, em concordância com o ocorrido com as zeólitas estudadas por Correia et al.(2010). Em contrapartida, a adsorção para a zeólita beta em meio ácido (pH 3,5) resulta numa maior competição entre os íons H^+ 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 extração de parte do Al^{3+} da rede da zeólita, quando o meio fica extremamente ácido, o que reduz a quantidade de sítios de troca iônica desse material específico (ÖREN & KAYA, 2006, p. 62).

Tabela 08: Grau de adsorção do zinco em % por amostra da Ferrierita em diferentes pHs.

| pH | α 1 (%) | α 2 (%) | α 3 (%) | \bar{x} (%) | s | SE |
|-----|----------------|----------------|----------------|---------------|------|------|
| 5,5 | 16,87 | 18,17 | 17,03 | 17,35 | 0,71 | 0,41 |
| 4,5 | 17,68 | 17,84 | 16,70 | 17,41 | 0,62 | 0,36 |
| 3,5 | 18,49 | 17,19 | 16,38 | 17,35 | 1,07 | 0,62 |

Nota: α = Grau de adsorção \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Tabela 09: Grau de adsorção do zinco em % por amostra da Beta em diferentes pHs

| pH | α 1 (%) | α 2 (%) | α 3 (%) | \bar{x} (%) | s | SE |
|-----|----------------|----------------|----------------|---------------|------|------|
| 5,5 | 37,53 | 37,04 | 37,53 | 37,36 | 0,28 | 0,16 |
| 4,5 | 37,36 | 37,20 | 37,20 | 37,26 | 0,09 | 0,05 |
| 3,5 | 32,48 | 33,14 | 33,30 | 32,97 | 0,43 | 0,25 |

Nota: α = grau de adsorção \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

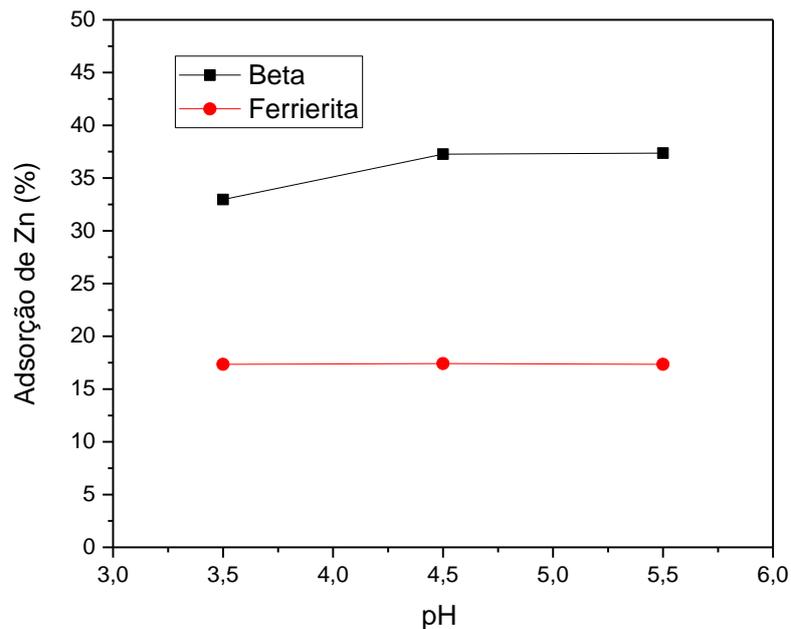


Figura 16: Grau de adsorção do zinco nas soluções de ferrierita e beta para diferentes pHs

Nesse contexto, os valores de pH que se destacaram foram 4,5 e 5,5, contudo, devido à praticidade, pelo fato do pH da solução natural de zinco ser 5,5, este valor foi adotado para as subsequentes análises.

5.2.2.2 Influência do tempo de contato e da dosagem dos adsorventes.

Os valores das concentrações finais podem ser verificados em cada tempo de contato e dosagem do adsorvente. De acordo com a tabela 10, é possível verificar que as concentrações finais obtidas nos experimentos da zeólita ferrierita, com a massa de 50 mg, não sofreram alterações significativas no decorrer do tempo de contato. As concentrações pouco variaram, sendo que cinco minutos foram suficientes para uma redução considerável da concentração de 99 mg.L⁻¹ para 72,5 mg.L⁻¹. Na dosagem de 100 mg, a zeólita ferrierita apresentou uma redução maior da concentração de zinco no tempo de vinte minutos, atingindo a concentração 67,58 mg.L⁻¹. Isso leva concluir que o aumento da dosagem proporcionou uma ligeira melhora (não muito expressiva) na capacidade da zeólita ferrierita em adsorver os íons Zn²⁺. Vale ressaltar que os resultados foram resprodutíveis, com erro de no máximo 2,3%, o infere resultados de elevada confiabilidade.

Tabela 10: Concentração final de zinco em mg.L⁻¹ por amostra da ferrierita em diferentes tempos de contato e dosagem.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | C 0 (mg.L ⁻¹) | C 1 (mg.L ⁻¹) | C 2 (mg.L ⁻¹) | \bar{x} (mg.L ⁻¹) | s | SE |
|-------------|------|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|------|------|
| 5 | 4,24 | 50 | 99,00 | 72,00 | 73,00 | 72,50 | 0,71 | 0,50 |
| 10 | 4,14 | 50 | 99,00 | 72,40 | 73,20 | 72,80 | 0,57 | 0,40 |
| 20 | 4,14 | 50 | 99,00 | 73,57 | 74,00 | 73,78 | 0,30 | 0,21 |
| 30 | 4,05 | 50 | 99,00 | 71,24 | 72,87 | 72,06 | 1,15 | 0,81 |
| 60 | 4,06 | 50 | 99,00 | 76,25 | 75,34 | 75,79 | 0,64 | 0,45 |
| 120 | 3,95 | 50 | 99,00 | 70,74 | 72,02 | 71,38 | 0,90 | 0,64 |
| 5 | 4,08 | 100 | 103,00 | 70,84 | 71,54 | 71,19 | 0,49 | 0,35 |
| 10 | 4,05 | 100 | 103,00 | 71,54 | 70,84 | 71,19 | 0,49 | 0,35 |
| 20 | 4,10 | 100 | 103,00 | 67,57 | 67,58 | 67,58 | 0,00 | 0,00 |
| 30 | 4,11 | 100 | 103,00 | 74,53 | 73,87 | 74,50 | 0,58 | 0,41 |
| 60 | 4,10 | 100 | 103,00 | 68,75 | 73,41 | 71,08 | 3,29 | 2,33 |
| 120 | 4,14 | 100 | 103,00 | 69,68 | 71,54 | 70,61 | 1,31 | 0,93 |

Nota: C0 = concentração inicial, C1 e C2 = concentrações das alíquotas após o período de adsorção, \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Ao analisar os resultados dos experimentos com o sólido PREFER parcialmente esfoliado, tabela 11, nota-se um comportamento semelhante ao da ferrierita. Na dosagem 50 mg, cinco minutos foram suficientes para uma redução considerável na concentração de zinco,

de 99,4 mg.L⁻¹ para 63,9 mg.L⁻¹. Já com a dosagem de 100 mg do adsorvente, a menor concentração obtida foi de 67,5 mg.L⁻¹, no tempo de contato de 30 minutos.

Desse modo, novamente o aumento da massa não resultou em modificações significativas na concentração final da solução. Também deve-se destacar que os resultados apresentaram-se reprodutíveis, com erro máximo de 3,9%.

Tabela 11: Concentração final de zinco em mg.L⁻¹ por amostra da PREFER parcialmente esfoliada em diferentes tempos de contato e dosagem.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | C 0 (mg.L ⁻¹) | C 1 (mg.L ⁻¹) | C 2 (mg.L ⁻¹) | \bar{x} (mg.L ⁻¹) | s | SE |
|-------------|------|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|------|------|
| 5 | 4,12 | 50 | 99,00 | 63,02 | 64,84 | 63,93 | 1,29 | 0,91 |
| 10 | 4,00 | 50 | 99,00 | 74,54 | 71,51 | 74,54 | 2,14 | 1,51 |
| 20 | 3,94 | 50 | 99,00 | 72,11 | 79,99 | 76,05 | 5,57 | 3,94 |
| 30 | 3,92 | 50 | 99,00 | 67,27 | 76,96 | 68,48 | 1,71 | 1,21 |
| 60 | 3,89 | 50 | 99,00 | 71,51 | 66,05 | 68,78 | 3,86 | 2,73 |
| 120 | 3,78 | 50 | 99,00 | 72,11 | 72,72 | 72,42 | 0,43 | 0,30 |
| 5 | 4,18 | 100 | 99,00 | 72,00 | 76,45 | 74,22 | 3,14 | 2,22 |
| 10 | 4,03 | 100 | 99,00 | 76,53 | 75,67 | 76,53 | 0,60 | 0,43 |
| 20 | 4,03 | 100 | 99,00 | 70,65 | 73,67 | 72,16 | 2,13 | 1,51 |
| 30 | 4,03 | 100 | 99,00 | 69,56 | 71,87 | 67,50 | 2,91 | 2,05 |
| 60 | 4,09 | 100 | 99,00 | 72,76 | 71,98 | 72,37 | 0,54 | 0,38 |
| 120 | 4,08 | 100 | 99,00 | 68,87 | 70,65 | 69,76 | 1,25 | 0,88 |

Nota: C0 = concentração inicial, C1 e C2 = concentrações das alíquotas após o período de adsorção, \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Os resultados obtidos nos ensaios com a zeólita beta, tabela 12, foram um pouco distintos dos encontrados nos testes com os demais materiais. Pode-se notar que houve um decréscimo maior da concentração do metal. Ao final do tempo de contato de 60 minutos observa-se que a concentração caiu para 54,15 mg.L⁻¹, sendo esta a menor concentração obtida no teste.

Entretanto, ao realizar o experimento com o dobro da massa, 100 mg, nota-se que a concentração caiu para 36,36 mg.L⁻¹, em 120 minutos. Nesse caso, o aumento da dosagem favoreceu a capacidade de remoção do metal, o que é verificado na maioria dos trabalhos sobre adsorção, utilizando a zeólita em questão. Isso pode ser devido à área superficial do adsorvente

que é maior, o que proporciona elevados sítios de contato, e, conseqüentemente, maior remoção de metal (ÇORUH & ERGUN, 2009; VELI & ALYUZ, 2006; MISHRA & PATEL, 2009).

Também é possível ressaltar que, o aumento da massa pode favorecer a agregação das partículas zeolíticas e, dessa forma, aumentar o caminho difusional dos íons metálicos aos sítios de adsorção das zeólitas. Isso pode explicar o fato de as amostras derivadas do PREFER não terem sido tão eficazes na adsorção de metais com o aumento de suas massas.

Tabela 12: Concentração final de zinco em mg.L^{-1} por amostra da beta em diferentes tempos de contato e dosagem.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | C 0 (mg.L^{-1}) | C 1 (mg.L^{-1}) | C 2 (mg.L^{-1}) | \bar{x} (mg.L^{-1}) | s | SE |
|-------------|------|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|------|------|
| 5 | 5,17 | 50 | 99,00 | 60,00 | 58,76 | 59,38 | 0,87 | 0,61 |
| 10 | 5,02 | 50 | 99,00 | 59,01 | 59,00 | 59,00 | 0,01 | 0,01 |
| 20 | 4,94 | 50 | 99,00 | 61,81 | 62,98 | 62,40 | 0,83 | 0,58 |
| 30 | 4,89 | 50 | 99,00 | 57,00 | 54,87 | 55,93 | 1,50 | 1,06 |
| 60 | 4,82 | 50 | 99,00 | 50,00 | 58,30 | 54,15 | 5,87 | 4,15 |
| 120 | 4,62 | 50 | 99,00 | 58,98 | 59,98 | 59,48 | 0,71 | 0,50 |
| 5 | 4,49 | 100 | 99,00 | 58,78 | 58,78 | 58,78 | 0,00 | 0,00 |
| 10 | 4,40 | 100 | 99,00 | 49,09 | 54,54 | 51,81 | 3,86 | 2,73 |
| 20 | 4,35 | 100 | 99,00 | 52,12 | 51,51 | 51,81 | 0,43 | 0,30 |
| 30 | 4,36 | 100 | 99,00 | 39,99 | 38,78 | 40,19 | 1,52 | 1,08 |
| 60 | 4,26 | 100 | 99,00 | 36,97 | 43,03 | 39,99 | 4,28 | 3,03 |
| 120 | 4,16 | 100 | 99,00 | 35,15 | 37,57 | 36,36 | 1,71 | 1,21 |

Nota: C0 = concentração inicial, C1 e C2 = concentrações das alíquotas após o período de adsorção, \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

A partir dos dados das concentrações, foram estabelecidas as porcentagens de adsorção de cada sólido, que estão relacionadas nas tabelas 13, 14 e 15 e ilustrados nas figuras 17, 18 e 19.

Tabela 13: Adsorção de zinco em mg.L⁻¹ por amostra da Ferrierita em diferentes tempos de contato e dosagem.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | α 1 (%) | α 2 (%) | \bar{x} (%) | s | SE |
|-------------|------|------------|----------------|----------------|---------------|------|------|
| 5 | 4,24 | 50 | 26,83 | 25,49 | 26,16 | 0,94 | 0,66 |
| 10 | 4,14 | 50 | 26,83 | 26,16 | 26,49 | 0,47 | 0,33 |
| 20 | 4,14 | 50 | 25,49 | 25,83 | 25,66 | 0,23 | 0,17 |
| 30 | 4,05 | 50 | 28,16 | 27,49 | 27,83 | 0,47 | 0,33 |
| 60 | 4,06 | 50 | 23,84 | 24,50 | 24,17 | 0,47 | 0,33 |
| 120 | 3,95 | 50 | 26,49 | 27,83 | 27,16 | 0,94 | 0,66 |
| 5 | 4,08 | 100 | 31,23 | 30,55 | 30,89 | 0,48 | 0,34 |
| 10 | 4,05 | 100 | 30,55 | 31,23 | 30,89 | 0,48 | 0,34 |
| 20 | 4,10 | 100 | 34,39 | 34,39 | 34,39 | 0,00 | 0,00 |
| 30 | 4,11 | 100 | 27,61 | 28,29 | 27,68 | 0,32 | 0,23 |
| 60 | 4,10 | 100 | 33,26 | 28,74 | 31,00 | 3,19 | 2,26 |
| 120 | 4,14 | 100 | 32,36 | 30,55 | 31,45 | 1,28 | 0,90 |

Nota: α = grau de adsorção \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Tabela 14: Adsorção de zinco em mg.L⁻¹ por amostra da PREFER parcialmente esfoliada em diferentes tempos de contato e dosagem.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | α 1 (%) | α 2 (%) | \bar{x} | s | SE |
|-------------|------|------------|----------------|----------------|-----------|------|------|
| 5 | 4,12 | 50 | 36,58 | 34,76 | 35,67 | 1,29 | 0,91 |
| 10 | 4,00 | 50 | 25,00 | 28,05 | 26,52 | 2,16 | 1,52 |
| 20 | 3,94 | 50 | 27,44 | 19,51 | 23,48 | 5,60 | 3,96 |
| 30 | 3,92 | 50 | 32,32 | 22,56 | 28,25 | 5,08 | 2,93 |
| 60 | 3,89 | 50 | 28,05 | 33,54 | 30,79 | 3,88 | 2,74 |
| 120 | 3,78 | 50 | 27,44 | 26,83 | 27,13 | 0,43 | 0,30 |
| 5 | 4,18 | 100 | 26,57 | 24,59 | 25,58 | 1,40 | 0,99 |
| 10 | 4,03 | 100 | 26,57 | 19,96 | 23,26 | 4,68 | 3,31 |
| 20 | 4,03 | 100 | 23,92 | 29,88 | 26,90 | 4,21 | 2,98 |
| 30 | 4,03 | 100 | 27,89 | 31,20 | 29,22 | 1,75 | 1,01 |
| 60 | 4,09 | 100 | 25,25 | 29,88 | 27,56 | 3,27 | 2,31 |
| 120 | 4,08 | 100 | 30,54 | 31,20 | 30,87 | 0,47 | 0,33 |

Nota: α = grau de adsorção \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Tabela 15: Adsorção de zinco em mg.L^{-1} por amostra da Beta em diferentes tempos de contato e dosagem.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | α 1 (%) | α 2 (%) | \bar{x} (%) | s | SE |
|-------------|------|------------|----------------|----------------|---------------|------|------|
| 5 | 5,17 | 50 | 39,49 | 40,79 | 40,13 | 0,94 | 0,66 |
| 10 | 5,02 | 50 | 40,47 | 40,47 | 40,47 | 0,00 | 0,00 |
| 20 | 4,94 | 50 | 32,82 | 40,47 | 36,64 | 5,41 | 3,82 |
| 30 | 4,89 | 50 | 40,13 | 44,12 | 42,13 | 2,82 | 1,99 |
| 60 | 4,82 | 50 | 43,46 | 46,78 | 45,12 | 2,35 | 1,66 |
| 120 | 4,62 | 50 | 41,79 | 40,13 | 40,96 | 1,18 | 0,83 |
| 5 | 4,49 | 100 | 40,85 | 40,85 | 40,85 | 0,00 | 0,00 |
| 10 | 4,40 | 100 | 50,61 | 45,12 | 47,87 | 3,88 | 2,74 |
| 20 | 4,35 | 100 | 47,56 | 48,17 | 47,87 | 0,43 | 0,30 |
| 30 | 4,36 | 100 | 59,76 | 60,98 | 59,55 | 1,29 | 0,91 |
| 60 | 4,26 | 100 | 62,80 | 56,71 | 59,76 | 4,31 | 3,05 |
| 120 | 4,16 | 100 | 64,63 | 62,19 | 63,41 | 1,72 | 1,22 |

Nota: α = grau de adsorção \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

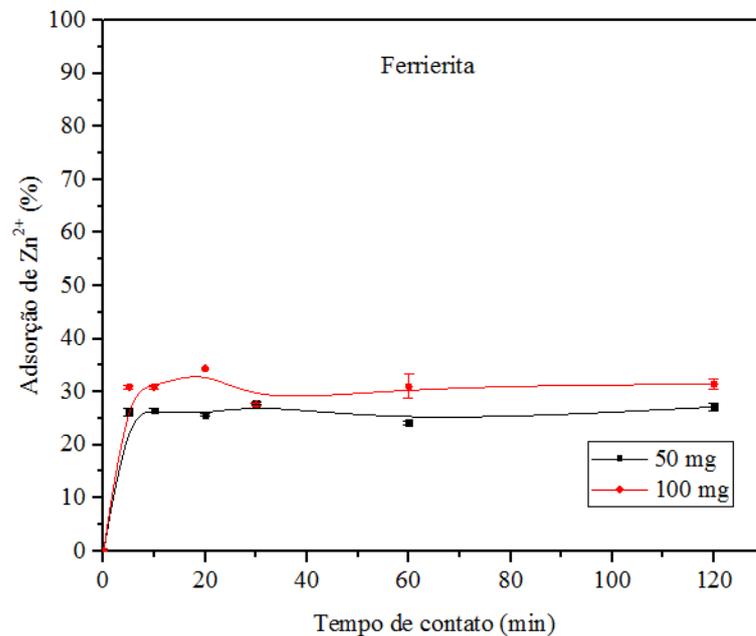


Figura 17: Adsorção dos íons de Zn^{2+} pela zeólita Ferrierita no decorrer dos tempos de contato.

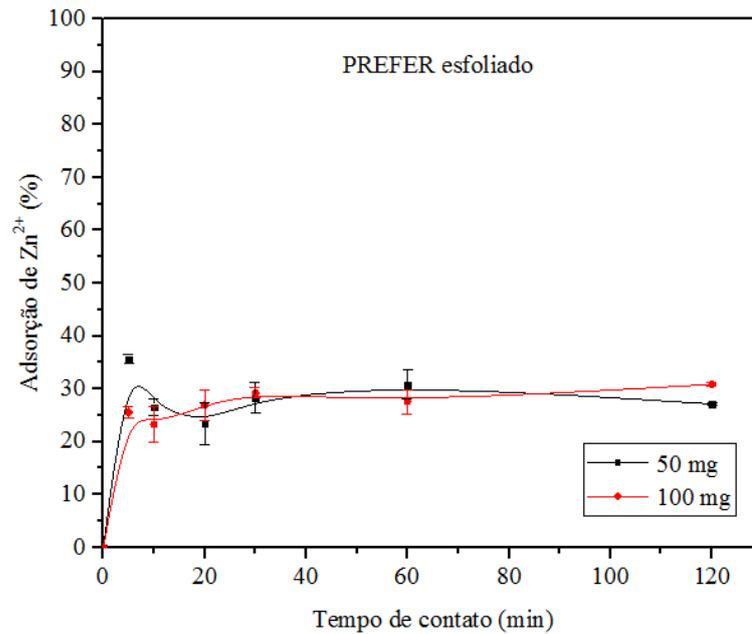


Figura 18: Adsorção dos íons de Zn^{2+} pela zeólita PREFER parcialmente esfoliada no decorrer dos tempos de contato.

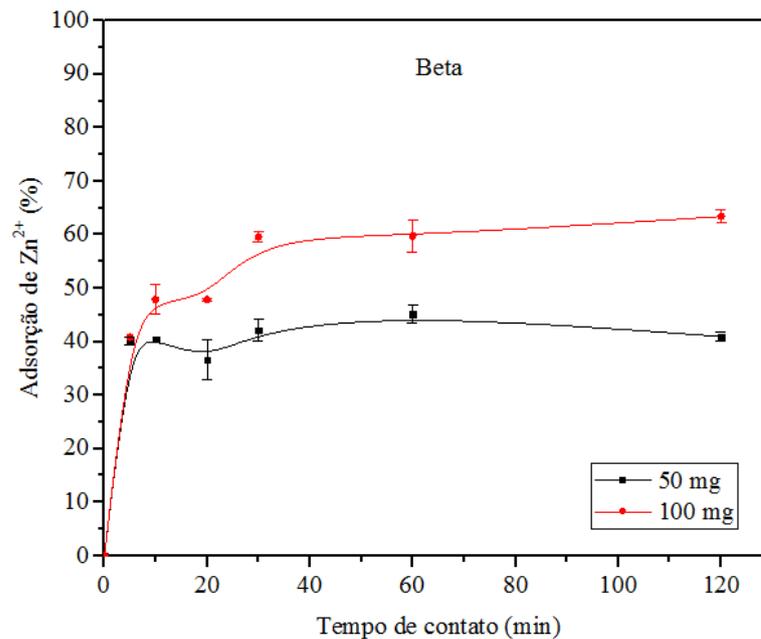


Figura 19: Adsorção dos íons de Zn^{2+} pela zeólita Beta no decorrer dos tempos de contato.

Através das tabelas 13, 14 e 15 e dos gráficos mostrados nas figuras 17, 18 e 19, pode-se, mais facilmente, verificar o que foi dissertado acima, uma melhora na adsorção quando a massa é dobrada, para as zeólitas ferrierita e beta. Para o PREFER parcialmente esfoliado, praticamente não há diferença de adsorção em função da massa. Essa diferença é mais significativa na zeólita beta acima de 30 minutos (em torno de 50%), quando comparado aos testes com o mesmo sólido, porém, com 50 mg. Já em relação à ferrierita, a melhora na

adsorção, quando a massa é dobrada, não passa dos 10% e está ausente no sólido PREFER parcialmente esfoliado. Conforme já relatado, o aumento da massa proporciona mais sítios de contato, principalmente na zeólita beta. Entretanto, esse efeito é pouco ou sem eficiência para os derivados do PREFER, nas condições usadas. Dessa forma, 50 mg de adsorvente parece ser o teor adequado à adsorção de zinco.

Comparando as zeólitas, é possível verificar que a zeólita beta apresenta aproximadamente o dobro de eficiência em relação à ferrierita e ao PREFER parcialmente esfoliado. Provavelmente dois efeitos podem ser responsáveis: um deles pode ser devido ao fato de que a zeólita beta possui poros maiores que as demais, possibilitando que espécies maiores penetrem nos poros, o que favorece a adsorção. O segundo efeito pode estar relacionado aos menores valores molares das razões Si/Al da zeólita beta (maior teor de Al) em comparação à ferrierita e ao PREFER parcialmente esfoliado, resultando em melhores atividades da adsorção do sólido.

Conforme já apresentado, a zeólita beta apresenta sistema de poros com diâmetros de aproximadamente $7,6 \times 6,4 \text{ \AA}$ e $5,5 \times 5,5 \text{ \AA}$, enquanto que a zeólita ferrierita apresenta poros com dimensões de $4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$ e $3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$. Quando se analisa os valores do raio iônico hidratado do Zn^{2+} ($4,3 \text{ \AA}$), pode-se considerar que exista alguma interferência difusional na absorção do Zn^{2+} pela ferrierita (inclusive com o aumento de massa), tendo em vista que o tamanho do raio hidratado do cátion está próximo ao tamanho dos poros da ferrierita. Entretanto, o mesmo problema não é observado na zeólita beta, que apresenta poros relativamente maiores do que o íon hidratado, potencialmente capaz de adsorver o metal sem maiores limitações difusionais (TORRES & CARDOSO, 2008, p. 204; RIBEIRO & RODRIGUES, 2010, p. 43).

Em relação ao PREFER parcialmente esfoliado, parece que a esfoliação não deve ter influenciado positivamente, tendo em vista que os resultados de adsorção mostraram-se similares aos encontrados na zeólita ferrierita.

Embora a área superficial e volume de microporos da amostra parcialmente esfoliada sejam maiores do que a ferrierita, a remoção de alumínio ocorrida durante o processo de esfoliação pode ter compensado o efeito do aumento da acessibilidade do metal aos sítios ativos internos da estrutura esfoliada, uma vez que a menor quantidade de Al pode resultar na diminuição do número de sítios de adsorção.

Por outro lado, em relação ao tempo de contato dos adsorventes (com massa de 50 mg) com as soluções de Zn^{2+} , destaca-se que o máximo de adsorção ocorre tempos curtos. Esses resultados são interessantes, pois na literatura são raros os trabalhos que obtêm seus máximos

de adsorção em tão pouco tempo. Dessa forma, o presente trabalho mostra-se altamente promissor para o processo em questão.

5.2.3 Testes de adsorção de Pb²⁺

5.2.3.1 Influência do pH inicial da solução

Analogamente aos estudos de pH com a solução de zinco, foram utilizados diferentes valores de pH, nesse caso, os valores escolhidos foram 4,5; 5,5 e 6,5, uma vez que em meio altamente ácido, observa-se a competição dos íons metálicos com os íons H⁺. Foram realizados testes nos três valores de pH, com soluções de chumbo em concentração de 100,98 mg.L⁻¹, com a zeólita ferrierita, de forma a obter o valor que melhor favorece a adsorção. Os resultados experimentais do comportamento da concentração de Pb²⁺ nas soluções com a zeólita, após exposição de 30 minutos, estão apresentados na tabela 16.

Tabela 16: Concentração final de chumbo em mg.L⁻¹ por amostra da Ferrierita em diferentes valores de pH.

| pH | C1 (mg.L ⁻¹) | C2 (mg.L ⁻¹) | C3 (mg.L ⁻¹) | \bar{x} (mg.L ⁻¹) | s | SE |
|-----|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|------|------|
| 4,5 | 62,32 | 61,98 | 62,40 | 62,23 | 0,29 | 0,21 |
| 5,5 | 53,52 | 55,40 | 52,68 | 53,87 | 1,39 | 0,80 |
| 6,5 | 69,96 | 63,66 | 62,82 | 65,48 | 3,90 | 2,25 |

Nota: C1, C2 e C3 = concentrações das alíquotas após o período de adsorção, \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Através da tabela acima, é possível verificar que o pH inicial da solução influenciou significativamente na adsorção de íons de Pb²⁺ pela zeólita ferrierita, sendo que o menor valor de concentração, ou seja, maior adsorção, ocorreu em pH 5,5.

No pH 4,5 houve um decréscimo das concentrações para a proximadamente 62 mg.L⁻¹, o que novamente explica-se pelo fato de que em pH mais baixo, há uma maior competição entre os íons do metal e os íons H⁺ que são gerados, o que impede que a adsorção seja eficaz.

Analisando os valores obtidos no pH 6,5 verifica-se que este apresentou concentrações próximas às apresentadas pelo pH 4,5, ou seja, houve uma adsorção dos íons de Pb²⁺ na mesma proporção. Nessa faixa de pH, com base na especiação do chumbo, as espécies de Pb²⁺ diminuem significativamente pois se hidrolisam e originam entidades Pb(OH)⁺ (HUANG et al.,

2012). A formação dessas espécies pode ter relação na eficácia da adsorção de chumbo, pois, esses autores também verificaram uma diminuição na porcentagem de adsorção do metal.

No valor de pH 5,5, pode-se notar que a adsorção ocorre de forma mais eficaz em relação aos demais valores estudados, o que possibilita maior interação entre os íons de Pb^{2+} e a superfície da zeólita negativamente carregada. Por este motivo, este pH foi fixado como padrão para as análises posteriores, inclusive nos estudos de adsorção da zeólita Beta.

A melhora na adsorção pode ser melhor visualizada na tabela 17 e na figura 20.

Tabela 17: Grau de adsorção do chumbo em % por amostra da Ferrierita em diferentes pHs.

| pH | α 1 (%) | α 2 (%) | α 3 (%) | \bar{x} (%) | s | SE |
|-----|----------------|----------------|----------------|---------------|------|------|
| 4,5 | 38,28 | 38,62 | 38,21 | 38,41 | 0,29 | 0,21 |
| 5,5 | 46,99 | 45,14 | 47,83 | 46,66 | 1,38 | 0,79 |
| 6,5 | 30,72 | 36,96 | 37,79 | 35,15 | 3,86 | 2,23 |

Nota: α = grau de adsorção \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

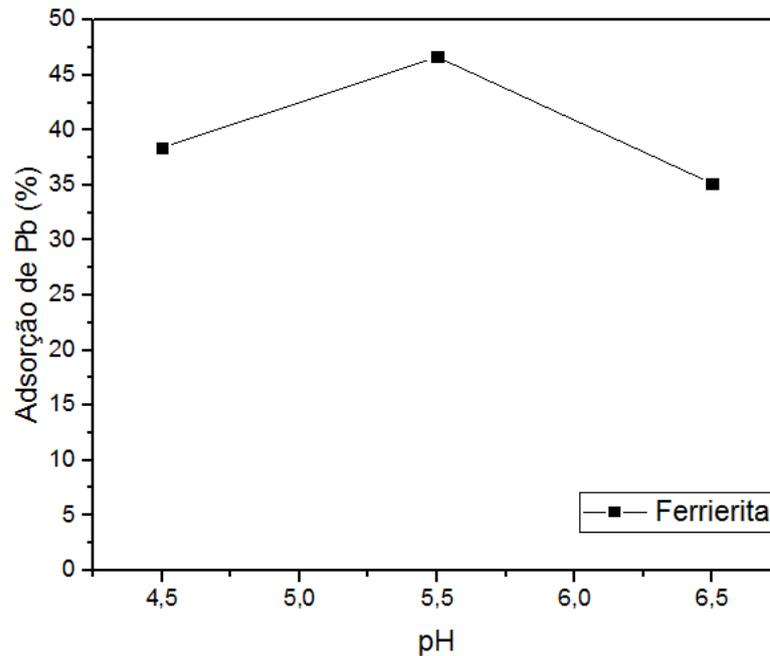


Figura 20: Grau de adsorção do chumbo nas soluções com a zeólita ferrierita para diferentes pHs.

5.2.3.2 Tempo de contato e dosagem do adsorvente

Para a análise do tempo de contato e da dosagem das zeólitas foram utilizados valores semelhantes aos adotados para os experimentos com os íons Zn^{2+} .

Os valores das concentrações finais do metal podem ser verificados nas tabelas 16, 17 e 18 em cada tempo de contato e dosagem do adsorvente. Nas condições apresentadas, verificou-se que, comparado aos estudos de adsorção com zinco, os valores finais das concentrações são menores, o que significa que maiores adsorções foram alcançadas com o Pb^{2+} .

Um fato importante a ser destacado é que para todas as zeólitas estudadas, ao aumentar a dosagem de 50 mg para 100 mg, a concentração aumenta, ou seja, há menor remoção do metal.

Tabela 18: Concentração de chumbo em $mg.L^{-1}$ por amostra da Ferrierita em diferentes tempos de contato e dosagem do adsorvente.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | C 0 ($mg.L^{-1}$) | C 1 ($mg.L^{-1}$) | C 2 ($mg.L^{-1}$) | \bar{x} ($mg.L^{-1}$) | S | SE |
|-------------|------|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|-------|------|
| 5 | 5,35 | 50 | 107,00 | 54,54 | 54,54 | 54,54 | 0,00 | 0,00 |
| 10 | 5,45 | 50 | 107,00 | 53,61 | 65,26 | 59,43 | 8,24 | 5,83 |
| 20 | 5,38 | 50 | 107,00 | 62,93 | 67,59 | 65,26 | 3,29 | 2,33 |
| 30 | 5,39 | 50 | 107,00 | 69,92 | 65,26 | 65,26 | 6,59 | 4,66 |
| 60 | 5,48 | 50 | 107,00 | 55,94 | 60,60 | 58,27 | 3,29 | 2,33 |
| 120 | 5,47 | 50 | 107,00 | 62,93 | 72,25 | 67,59 | 6,59 | 4,66 |
| 5 | 4,55 | 100 | 104,00 | 77,81 | 62,17 | 69,99 | 11,06 | 7,82 |
| 10 | 4,50 | 100 | 104,00 | 75,11 | 73,92 | 74,51 | 0,84 | 0,59 |
| 20 | 4,42 | 100 | 104,00 | 73,52 | 73,92 | 73,72 | 0,28 | 0,19 |
| 30 | 4,52 | 100 | 104,00 | 73,99 | 74,84 | 74,18 | 0,59 | 0,34 |
| 60 | 4,40 | 100 | 104,00 | 73,19 | 77,29 | 75,24 | 2,89 | 2,05 |
| 120 | 4,32 | 100 | 104,00 | 73,06 | 69,37 | 71,21 | 2,61 | 1,85 |

Nota: C0 = concentração inicial, C1 e C2 = concentrações das alíquotas após o período de adsorção, \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Tabela 19: Concentração de chumbo em mg.L^{-1} por amostra da PREFER parcialmente esfoliada em diferentes tempos de contato e dosagem do adsorvente.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | C 0 (mg.L^{-1}) | C 1 (mg.L^{-1}) | C 2 (mg.L^{-1}) | \bar{x} (mg.L^{-1}) | s | SE |
|-------------|------|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|------|------|
| 5 | 5,02 | 50 | 104,00 | 64,94 | 57,35 | 61,15 | 5,37 | 3,79 |
| 10 | 4,97 | 50 | 104,00 | 68,24 | 67,39 | 67,81 | 0,61 | 0,43 |
| 20 | 4,92 | 50 | 104,00 | 65,67 | 61,05 | 63,36 | 3,27 | 2,31 |
| 30 | 5,41 | 50 | 104,00 | 58,48 | 59,86 | 59,17 | 0,98 | 0,69 |
| 60 | 5,43 | 50 | 104,00 | 67,85 | 64,28 | 67,85 | 2,52 | 1,78 |
| 120 | 5,39 | 50 | 104,00 | 56,96 | 58,08 | 56,96 | 0,79 | 0,56 |
| 5 | 5,50 | 100 | 104,00 | 66,79 | 67,39 | 67,09 | 0,42 | 0,29 |
| 10 | 5,08 | 100 | 104,00 | 70,62 | 65,14 | 67,88 | 3,87 | 2,74 |
| 20 | 4,83 | 100 | 104,00 | 64,94 | 66,19 | 65,57 | 0,89 | 0,63 |
| 30 | 4,75 | 100 | 104,00 | 75,64 | 68,77 | 73,59 | 4,19 | 2,42 |
| 60 | 4,68 | 100 | 104,00 | 71,68 | 69,63 | 70,65 | 1,45 | 1,02 |
| 120 | 4,64 | 100 | 104,00 | 75,57 | 72,73 | 74,15 | 2,01 | 1,42 |

Nota: C0 = concentração inicial, C1 e C2 = concentrações das alíquotas após o período de adsorção, \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Tabela 20: Concentração de zinco em mg.L^{-1} por amostra da Beta em diferentes tempos de contato e dosagem.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | C 0 (mg.L^{-1}) | C 1 (mg.L^{-1}) | C 2 (mg.L^{-1}) | \bar{x} (mg.L^{-1}) | s | SE |
|-------------|------|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|------|------|
| 5 | 5,49 | 50 | 104,00 | 31,61 | 36,96 | 34,29 | 3,78 | 2,67 |
| 10 | 5,62 | 50 | 104,00 | 30,03 | 36,83 | 33,43 | 4,81 | 3,39 |
| 20 | 5,80 | 50 | 104,00 | 29,96 | 28,84 | 29,40 | 0,79 | 0,56 |
| 30 | 5,74 | 50 | 104,00 | 30,89 | 36,23 | 32,00 | 1,58 | 1,12 |
| 60 | 5,70 | 50 | 104,00 | 28,64 | 27,19 | 27,91 | 1,03 | 0,73 |
| 120 | 5,70 | 50 | 104,00 | 33,79 | 34,39 | 34,09 | 0,42 | 0,29 |
| 5 | 4,55 | 100 | 104,00 | 46,51 | - | 46,51 | - | - |
| 10 | 4,50 | 100 | 104,00 | 39,78 | 40,09 | 39,93 | 0,22 | 0,15 |
| 20 | 4,42 | 100 | 104,00 | 46,21 | 35,19 | 40,69 | 7,79 | 5,51 |
| 30 | 4,52 | 100 | 104,00 | 37,64 | 56,61 | 43,29 | 8,01 | 5,66 |
| 60 | 4,40 | 100 | 104,00 | 56,92 | - | 56,92 | - | - |
| 120 | 4,32 | 100 | 104,00 | 46,82 | 39,47 | 43,15 | 5,19 | 3,67 |

Nota: C0 = concentração inicial, C1 e C2 = concentrações das alíquotas após o período de adsorção, \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Conforme já observado para os estudos de adsorção de Zn^{2+} , é possível verificar que o tempo de contato atingiu aparentemente um equilíbrio entre 5 e 10 min na remoção de chumbo. Destaca-se também que, ao comparar os dois metais adsorvidos, em todos os casos, os materiais adsorveram maior porcentagem de chumbo do que de zinco, sendo que a beta mostrou-se mais eficiente, com a adsorção entre 65-70% de chumbo depois de estabelecido o equilíbrio.

As tabelas 21, 22 e 23 e também os gráficos ilustrados nas figuras 21, 22 e 23 mostram os resultados obtidos de forma mais clara, na qual foi calculado o grau de adsorção de cada zeólito estudado para cada metal.

Tabela 21: Adsorção de chumbo em $mg.L^{-1}$ por amostra da Ferrierita em diferentes tempos de contato e dosagem.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | α 1 (%) | α 2 (%) | \bar{x} (%) | s | SE |
|-------------|------|------------|----------------|----------------|---------------|------|------|
| 5 | 5,35 | 50 | 49,06 | 49,06 | 49,06 | 0,00 | 0,00 |
| 10 | 5,45 | 50 | 49,93 | 39,04 | 44,48 | 7,69 | 5,44 |
| 20 | 5,38 | 50 | 41,22 | 36,86 | 39,04 | 3,08 | 2,18 |
| 30 | 5,39 | 50 | 34,69 | 39,04 | 39,04 | 6,16 | 4,35 |
| 60 | 5,48 | 50 | 47,75 | 43,39 | 45,57 | 3,08 | 2,18 |
| 120 | 5,47 | 50 | 41,22 | 32,51 | 41,22 | 6,16 | 4,35 |
| 5 | 4,55 | 100 | 25,38 | 29,01 | 27,19 | 2,56 | 1,81 |
| 10 | 4,50 | 100 | 27,98 | 29,12 | 29,46 | 0,81 | 0,57 |
| 20 | 4,42 | 100 | 29,49 | 29,12 | 29,31 | 0,27 | 0,19 |
| 30 | 4,52 | 100 | 29,05 | 28,23 | 28,86 | 0,56 | 0,32 |
| 60 | 4,40 | 100 | 29,81 | 25,89 | 29,92 | 2,77 | 1,96 |
| 120 | 4,32 | 100 | 29,94 | 33,48 | 31,92 | 2,51 | 1,77 |

Nota: α = grau de adsorção \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Tabela 22: Adsorção de chumbo em mg.L^{-1} por amostra da PREFER parcialmente esfoliada em diferentes tempos de contato e dosagem.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | α 1 (%) | α 2 (%) | \bar{x} (%) | s | SE |
|-------------|------|------------|----------------|----------------|---------------|------|------|
| 5 | 5,02 | 50 | 35,98 | 32,11 | 35,27 | 2,74 | 1,94 |
| 10 | 4,97 | 50 | 34,56 | 35,38 | 35,90 | 0,58 | 0,41 |
| 20 | 4,92 | 50 | 41,04 | 41,46 | 41,38 | 0,29 | 0,21 |
| 30 | 5,41 | 50 | 43,93 | 42,59 | 43,26 | 0,94 | 0,66 |
| 60 | 5,43 | 50 | 46,99 | 38,36 | 42,68 | 6,11 | 4,32 |
| 120 | 5,39 | 50 | 45,38 | 44,31 | 44,84 | 0,76 | 0,54 |
| 5 | 5,50 | 100 | 35,95 | 35,38 | 34,98 | 0,40 | 0,28 |
| 10 | 5,08 | 100 | 32,28 | 37,53 | 34,91 | 3,71 | 2,63 |
| 20 | 4,83 | 100 | 37,72 | 36,52 | 37,12 | 0,85 | 0,60 |
| 30 | 4,75 | 100 | 41,04 | 45,51 | 43,28 | 3,16 | 1,82 |
| 60 | 4,68 | 100 | 31,27 | 33,23 | 32,25 | 1,39 | 0,98 |
| 120 | 4,64 | 100 | 32,70 | 30,26 | 31,48 | 1,73 | 1,22 |

Nota: α = grau de adsorção \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

Tabela 23: Adsorção de chumbo em mg.L^{-1} por amostra da Beta em diferentes tempos de contato e dosagem do adsorvente.

| Tempo (min) | pH | massa (mg) | α 1 (%) | α 2 (%) | \bar{x} (%) | s | SE |
|-------------|------|------------|----------------|----------------|---------------|------|------|
| 5 | 5,49 | 50 | 69,59 | 64,46 | 67,03 | 3,63 | 2,57 |
| 10 | 5,62 | 50 | 71,12 | 64,58 | 67,85 | 4,62 | 3,27 |
| 20 | 5,80 | 50 | 71,18 | 72,26 | 71,72 | 0,76 | 0,54 |
| 30 | 5,74 | 50 | 70,29 | 65,16 | 69,22 | 1,52 | 1,07 |
| 60 | 5,70 | 50 | 72,45 | 73,85 | 73,15 | 0,99 | 0,69 |
| 120 | 5,70 | 50 | 67,50 | 66,93 | 67,22 | 0,40 | 0,29 |
| 5 | 4,55 | 100 | 55,40 | - | 55,40 | - | - |
| 10 | 4,50 | 100 | 61,85 | 61,56 | 61,71 | 0,21 | 0,15 |
| 20 | 4,42 | 100 | 55,69 | 66,26 | 60,97 | 7,47 | 5,28 |
| 30 | 4,52 | 100 | 63,91 | 45,72 | 54,23 | 7,68 | 5,43 |
| 120 | 4,32 | 100 | 55,11 | 62,15 | 55,11 | 4,99 | 3,52 |

Nota: α = grau de adsorção \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

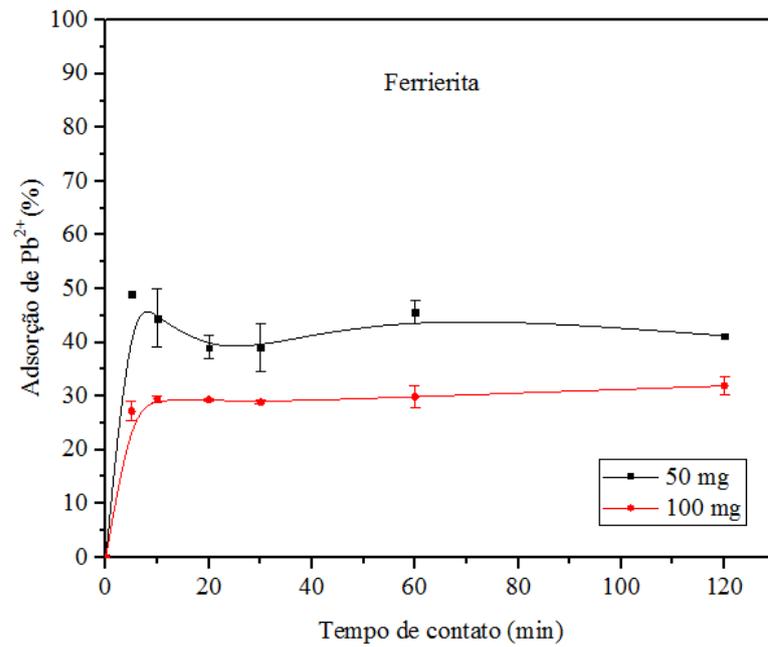


Figura 21: Adsorção dos íons de Pb^{2+} pela zeólita Ferrierita no decorrer dos tempos de contato.

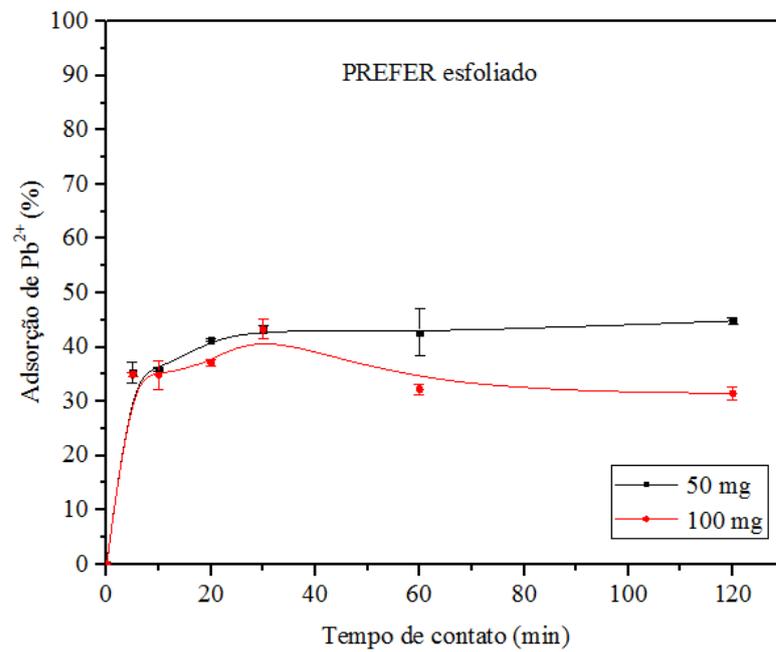


Figura 22: Adsorção dos íons de Pb^{2+} pela zeólita PREFER parcialmente esfoliada no decorrer dos tempos de contato.

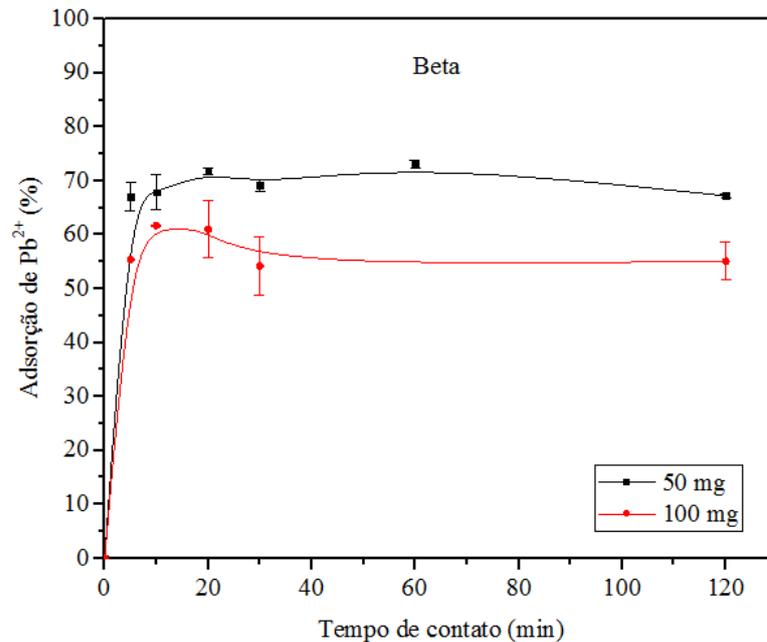


Figura 23: Adsorção dos íons de Pb^{2+} pela zeólita Beta no decorrer dos tempos de contato.

Ao comparar as zeólitas, é possível verificar que a Beta apresenta novamente uma eficiência de remoção do metal bem superior às outras. Este fato mais uma vez pode ser explicado pela dimensão dos poros da beta, que é maior que a das demais zeólitas. Isso beneficia a entrada de moléculas volumosas, o que é dificultada para a ferrierita e no PREFER parcialmente esfoliado. Além disso, o maior teor de Al apresentado na zeólita Beta pode promover mais sítios de adsorção.

Por outro lado, comparando os derivados do PREFER, mais uma vez observa-se que a esfoliação parcial foi pouco impactante nos estudos de adsorção e, dessa forma, se mostra quimicamente similar à ferrierita.

A melhor adsorção de chumbo frente ao zinco pode estar relacionada aos tamanhos relativos dos seus íons hidratados. A dimensão do raio iônico hidratado do chumbo é de $4,01\text{Å}$, enquanto que o do zinco é de $4,30\text{Å}$ (SHINZATO, 2007, p. 72). Por ser menor, o íon hidratado do chumbo pode difundir com menores restrições ao longo dos poros dos adsorventes e, conseqüentemente, acessar mais facilmente os sítios de adsorção das zeólitas.

Em relação às diferentes massas utilizadas na adsorção dos íons de chumbo, foi possível notar, em todos os casos estudados, que com o aumento da massa houve uma redução na remoção dos íons do metal. Isso pode estar relacionado com a diminuição significativa do pH para testes com massas maiores. Com a dosagem de 50 mg do adsorvente, o pH variou entre 5,4-5,7, condição ótima para a adsorção do metal, conforme visto na figura 20. Entretanto, com

a utilização de 100 mg das zeólitas, o pH, após os tempos de adsorção de Pb^{2+} , fica com valores em torno de 4,5, situação na qual se obteve menor adsorção do metal (figura 20). Dessa forma, uma explicação plausível para a menor remoção de Pb^{2+} , com o aumento da massa, pode estar relacionada com a redução do pH.

É importante frisar que os valores obtidos nas alíquotas foram resprodutíveis e apresentaram baixos erros de análise, o que gera maior confiabilidade aos resultados, diferentemente dos obtidos na análise da Beta com 100 mg, pois houve perda de alíquotas em 60 min. Entretanto, mesmo com algumas perdas é possível dizer que há confiabilidade na análise, pelo fato da dosagem com 50 mg apresentar um efeito significativo em relação à dosagem 100 mg.

5.3 CICLOS NECESSÁRIOS PARA LIMPEZA DA SOLUÇÃO

A partir dos resultados obtidos na análise que utilizou o tempo de contato e a dosagem como variáveis, foi possível verificar que o acrescimento de massa da zeólita resulta num efeito pouco ou não significativo à adsorção de Zn^{2+} e Pb^{2+} . Deste modo, para a análise da limpeza da solução estabeleceu-se a utilização da massa de 50 mg do sólido, pH 5,5 e tempo de contato de 30 minutos. Visto também que a zeólita que se destacou significativamente, em relação às outras duas estudadas, foi a beta, ela foi a escolhida para a realização dos ciclos necessários para que a concentração final dos metais esteja dentro dos limites permitidos pela legislação e que possam ser descartados.

5.3.1 Análise para os íons Zn^{2+}

Nos testes de adsorção de Zn^{2+} , a solução contaminada passou por ciclos. A concentração inicial utilizada foi $99,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Vale ressaltar que a legislação define que o limite máximo da concentração de zinco total para descarte de efluentes é de 5 mg.L^{-1} . Nesse caso seria necessária uma eficiência de adsorção em torno de 94%.

A partir da tabela 24 é possível verificar que os valores das alíquotas foram bem reprodutíveis, apresentando baixo erro. Ainda pode-se analisar que, para que a solução satisfaça aos padrões da legislação, são necessárias cinco adições da zeólita beta.

Tabela 24: Análise de adsorção de Zn^{2+} pela zeólita Beta

| Adição | pH | C1 (mg.L ⁻¹) | C2 (mg.L ⁻¹) | C3 (mg.L ⁻¹) | C4 (mg.L ⁻¹) | \bar{x} (mg.L ⁻¹) | S | SE |
|--------|------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|------|------|
| 1 | 4,57 | 58,14 | 55,99 | 55,08 | 56,30 | 55,79 | 1,28 | 0,64 |
| 2 | 4,36 | 36,72 | 37,33 | 41,31 | 38,56 | 38,48 | 2,04 | 1,02 |
| 3 | 3,30 | 26,68 | 29,16 | 29,99 | 27,72 | 27,89 | 1,02 | 0,51 |
| 4 | 3,10 | 13,50 | 13,05 | 13,41 | 12,55 | 13,13 | 0,43 | 0,21 |
| 5 | 3,09 | 4,30 | 3,99 | 4,10 | 4,19 | 4,14 | 0,13 | 0,07 |

Nota: C1, C2, C3 e C4 = concentrações das alíquotas após o período de adsorção, \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média.

5.3.2 Análise para os íons de Pb^{2+}

Os testes para a adsorção de Pb^{2+} foram realizados nas mesmas condições dos testes de Zn^{2+} . A concentração inicial da solução utilizada foi de 104,29 mg.L⁻¹ de Pb. A legislação define o limite de 0,5 mg.L⁻¹ de chumbo total, para descarte de efluentes. Desse modo, seria necessária uma eficiência de aproximadamente 99,5% para que a solução estivesse dentro dos padrões.

Com os resultados obtidos na tabela 25, averiguou-se que, para que a solução esteja dentro dos padrões da legislação, são necessários quatro ciclos de adições da zeólita beta. Isso, pelo fato de que ao final de cada processo de adsorção, a zeólita encontra-se saturada, ou seja, ela não tem mais a capacidade de adsorver, pois todos os seus sítios de troca já estão preenchidos.

Desta forma, as análises mostraram eficientes pelo fato de que ao adicionar nova dosagem de material zeolítico, novos sítios de troca também são adicionados, portanto, há a possibilidade de a adsorção prosseguir.

Tabela 25: Análise de adsorção de Pb^{2+} pela zeólita Beta

| Adição | pH | C1 (mg.L ⁻¹) | C2 (mg.L ⁻¹) | C3 (mg.L ⁻¹) | C4 (mg.L ⁻¹) | \bar{x} (mg.L ⁻¹) | S | SE |
|--------|-------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-------|-------|
| 1 | 5,010 | 55,536 | 52,998 | 58,590 | 52,134 | 54,574 | 2,902 | 1,451 |
| 2 | 4,370 | 26,448 | 26,730 | 24,156 | 20,394 | 24,432 | 2,928 | 1,464 |
| 3 | 4,020 | 13,800 | 11,400 | 14,280 | 13,788 | 13,317 | 1,298 | 0,649 |
| 4 | 4,000 | 0,140 | nd | 0,102 | 0,136 | 0,126 | 0,021 | 0,010 |

Nota: C1, C2, C3 e C4 = concentrações das alíquotas após o período de adsorção, \bar{x} = média amostral, s = desvio padrão da média, SE = erro padrão da média, nd = não detectada.

5.4 TESTES DE REGENERAÇÃO DA ZEÓLITA

Tendo em vista que os melhores resultados foram obtidos com a zeólita beta, utilizou-se testes de regeneração para cada material estudado com o intuito de verificar a possibilidade de reutilização dos materiais. Sempre o primeiro valor corresponde ao primeiro teste, seguido pelas reutilizações. Dessa forma, tem-se o uso natural seguido por dois testes de reutilização.

Destaca-se que para cada teste o sólido era recuperado por filtração, lavagem e troca iônica com a solução de nitrato de sódio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

De acordo com os resultados obtidos, apresentados na figura 24, nota-se que no processo de adsorção de chumbo a zeólita beta atingiu em torno de 68% em sua primeira utilização. Na segunda utilização, houve uma queda significativa no potencial de adsorção, chegando a 47% de remoção do metal, a qual foi mantida na terceira utilização.

Já para o estudo de zinco, o potencial de adsorção caiu gradativamente na medida em que o material foi reutilizado. Os resultados obtidos na primeira, na segunda e na terceira utilização foram de 42%, 33% e 26%, respectivamente. A partir do terceiro teste, verifica-se uma perda significativa de material (>20%), já que sua recuperação é difícil de ser realizada e, portanto, não reutilizou-se por mais ciclos.

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 metais zinco e chumbo, durante a regeneração, com íons sódio. Esse fato também foi observado nos estudos de regeneração da zeólita Y após a adsorção das espécies Cr^{3+} , onde verificou-se uma queda na capacidade de regeneração dessa zeólita, devido a dificuldade de troca catiônica dos íons cromo por sódio (BELINCANTA, 2002).

Portanto, os testes realizados inferem que a zeólita beta tem a capacidade de ser reutilizada em processos de adsorção dos metais zinco e chumbo, o que exige uma baixa demanda de material e torna o processo mais sustentável, pois gerará menor quantidade de resíduos.

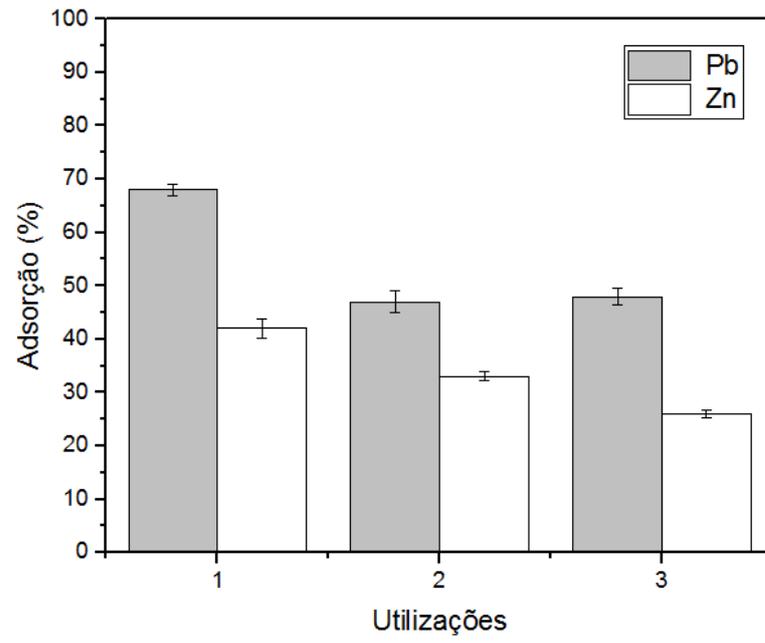


Figura 24: Testes de regeneração da zeólita Beta.

6. CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que houve sucesso na síntese e na caracterização das zeólitas estudadas, verificados por difração de raios-X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e fisissorção de Nitrogênio.

Com relação aos testes de adsorção, o pH ideal para adsorção foi de 5,5, enquanto que o tempo de cinco a dez minutos foram suficientes para garantir a máxima interação entre os sítios ativos dos adsorventes com os íons metálicos, e, conseqüentemente, a adsorção dos metais.

Para as análises de adsorção de zinco, verificou-se que o aumento da massa beneficiou de forma pouco significativa a adsorção nos derivados do PREFER e, relativamente mais importante, para a zeólita beta. Diferentemente, nos estudos realizados para adsorção de chumbo, averiguou-se que o aumento da massa das zeólitas é prejudicial à adsorção.

Quando comparado os adsorvatos (metais a serem adsorvidos), o chumbo foi o mais eficaz, pois o seu menor raio de íon hidratado pode difundir mais facilmente no interior dos poros das estruturas.

Por outro lado, dentre todos os adsorventes estudados, a zeólita beta foi a que demonstrou maior aptidão na adsorção de zinco e chumbo, possivelmente isso ocorre devido ao tamanho de seus poros e menor relação Si/Al.

Na análise de limpeza da solução utilizando a zeólita beta, conclui-se que para que a solução esteja nos padrões estabelecidos pela legislação, são necessário cinco processos de adição da zeólita para a adsorção de Zn e quatro para adsorção de Pb.

Nos testes de regeneração da zeólita beta, a adsorção de chumbo foi eficiente na primeira utilização, entretanto, após a regeneração, houve uma queda no seu potencial adsorvativo. A segunda e a terceira etapa apresentaram valores semelhantes de adsorção. Nas análises com o zinco, foi possível notar uma queda gradativa na medida em que a zeólita passou pelo processo de troca iônica. Mesmo apresentando uma pequena queda na adsorção após cada etapa de regeneração e reutilização, a zeólita beta mostrou-se eficiente na adsorção dos metais analisados com alta potencialidade de aplicações futuras em efluentes.

Portanto, o presente trabalho infere que os sólidos estudados demonstraram-se promissores para a adsorção dos metais zinco e chumbo. Isso possibilita uma remediação de baixo custo, devido à possibilidade de regeneração. Vale ressaltar que a zeólita beta foi o destaque e mostrou-se mais eficiente no processo de adsorção.

7. PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

- Analisar o comportamento dos sólidos estudados em diversas variações de concentração inicial do metal.
- Avaliar a capacidade de adsorção das zeólitas em soluções contaminadas por outros metais.
- Utilizar outros materiais zeolíticos como adsorventes, que possuam características diferentes, por exemplo, tamanho dos poros.
- Variar o teor de Al presente na estrutura dos sólidos, a fim de promover maiores sítios de adsorção.
- Verificar a influência de outras variáveis, como temperatura, velocidade de agitação e aplicação de doses menores do adsorvente.
- Realizar eletrodeposição após a regeneração, de forma a obter-se o como produto final um resíduo sólido, que é mais fácil de ser gerenciado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo; NOVAES, Amanda Cardoso; GUARINO, Alcides Wagner Serpa. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, Mai, 2002.

ALBERS, Ana Paula Fonseca et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, v.48, n. 305, p. 34-37, Mar, 2002.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. *Química Ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.

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.

BASTIANI, Raquel. *Estudo da aplicação da zeólita Ferrierita no sistema catalítico do processo de HOCC*. Rio de Janeiro, 2012. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

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

BERNARDI, Alberto Carlos de Campo; PAIVA, Paulo Renato Perdigão; MONTE, Marisa Bezerra de Mello. Produção de matéria seca e teores de nitrogênio em milho para silagem adubado com uréia misturada a zeólita. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2007. 6 p. (Embrapa Pecuária Sudeste. Comunicado Técnico, 77).

BLAUWHOFF, Peter M. 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, Atualpa AC; MORGON, Nelson H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 178, 2007.

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

BRASIL. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF: CONAMA, 2011.

CABRAL, Rucilana 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., 2005, Salvador. *Anais...* Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás. 8 v. v. 3. p. 1-6.

CALDEIRA, Vinicius Patrício da Silva. *Síntese e caracterização da zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD*. Natal, 2013. 145 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

CAMACHO, Lucy Mar; DENG, Shuguang; PARRA, Ramona 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, Alexandre Fontes Melo. *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.

CORREIA, Tatiana Arruda et al. Zeólitas como materiais alternativos para remoção de Zn^{+2} de soluções aquosas. *Revista de Ciências Agroveterinárias*. Lages, v.9, n.2, p. 187-194, 2010.

CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO. 31, 2007, Gramado. *Anais...* Gramado: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 20, 2014, Florianópolis. *Anais...* Florianópolis: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2014.

CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS. 4, 2007, Curitiba. *Anais...* Curitiba: Associação Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2007.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA IV REGIÃO. Os metais pesados e a saúde humana. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimica_viva_os_metais_e_a_saude_humana>. Acesso em: 24 de ago. 2016.

CONSEPCIÓN, Patricia et al. Characterization and catalytic properties of cobalt supported

on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer–Tropsch synthesis reaction. *Journal of Catalysis*. Elsevier, v. 228, p. 321-332, 2004.

ÇORUH, Semra; ERGUN, Osman Nuri. Ni²⁺ removal from aqueous solutions using conditioned clinoptilolites: kinetic and isotherm studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 28, n. 1, p. 162-172, 2009.

DAVIES, B.E. *Lead*. In: ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. 2 ed. New York: Wiley, 1990. 339p.

DÍAZ, Urbano. Layered Materials with Catalytic Applications: Pillared and Delaminated Zeolites from MWW Precursors. *ISRN Chemical Engineering*, p. 1-35, 2012.

DUARTE, Ana Cristina Pereira; MONTE, Marisa Bezerra de Mello; LUZ, Adão Benvindo; LEAL, Gláucia Pires. Aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIO E METALURGIA EXTRATIVA. 19., 2002, Recife, *Anais...* Recife: UFPE/CETEM, v. 1. p. 1-9.

DUFFUS, John H. “Heavy Metals”—A Meaningless Term. *Chemistry International*, v. 23, v. 6, p. 163-167, 2001.

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.

ESFAHANI, S. Motlagh Bahadory; FAGHIHIAN, H. Modification of synthesized b-zeolite by ethylenediamine and moethanolamine for adsorption of Pb²⁺. *Journal of water process engineering*, v. 3, p. 62-66, 2014.

FERREIRA, Aldo Pacheco; HORTA, Marco Aurélio P.; CUNHA, Cynara de Lourdes Nóbrega. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. *Revista da Gestão Costeira Integrada*, v. 10, n. 2, p. 229-241, Jun, 2010.

FJELLVAG, H. et al. Structural properties of some ferrierite type zeolites. *Zeolites*, v. 9, p. 152-158, 1989.

FIGUERÊDO, Esdras Santos de. *Estudo das propriedades estruturais, ácidas e catalíticas da Ferrierita*. Brasília, 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

FIGUEIREDO, José Luiz; RIBEIRO, F. Lamôa. *Catálise Heterogênea*. 1. Ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 352 p.

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.

GONÇALVES, Alexandra Amormino dos Santos. *Craqueamento de cicloexano sobre zeólitas ácidas: Atividade, seletividade e influência da presença de mesoporosidade*. São Carlos, 2012. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

GRECCO, Saulo de Tarso Figueiredo et al. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

GUADALUPE, Xingu Contreras Evelyn. *Obtención de partículas de hierro de tamaño nanométrico en una zeolita natural*, Toluca, 2013. 79 p. Monografía (Engenharia Química) - Instituto Tecnológico de Toluca. Mexico, 2013.

GROUND-WATER REMEDIATION TECHNOLOGIES ANALYSIS CENTER (GWRTAC). *Remediation of metals-contaminated soils and groundwater*. Technology Evaluation Report. Pittsburgh, USA, 1997. Disponível em <<http://www.cluin.org/download/toolkit/metals.pdf>>(acesso em 7/01/2017).

HUANG, Jin et al. Pb (II) removal from aqueous media by EDTA-modified mesoporous silica SBA-15. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 385, p. 137–146, 2012.

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

JIMENEZ, Ricardo Sarti; DAL BOSCO, Sandra Maria; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita: Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KAYA, Abidin; ÖREN, Ali Hakan. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. B125, p. 183–189, 2005.

LIMA, Verônica Ferreira; MERÇON, Fábio. Metais pesados no ensino de química. *Química Nova na escola*, v. 33, n. 4, p. 199-201, Nov, 2011.

LUZ, Adão Benvindo. Zeólitas: Propriedades e usos industriais. *Série Tecnologia Ambiental*, v. 68, p. 1-42, 1995.

MARTINS, Leandro. *Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica*. São Carlos, 2008. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

MASWANGANYI, Collet. Silica source-dependent synthesis of ferrierite: application in Cu^{2+} removal from wastewater. Limpopo, 2005. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Faculty of Science and Agriculture, University of Limpopo, 2015.

MAZLOOMI, Farhad; JALALI, Mohsen. Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier, v. 4, p. 1664–1673, 2016.

MELO JÚNIOR, A. S. Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron. Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

MINTOVA, S. et al. Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals. *Microporous and mesoporous materials*, v. 90, n. 1, p. 237-245, 2006.

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

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.

NEWSAM, J. M. et al. Structural Characterization of Zeolite Beta. *Proceedings the royal society*, v. 420, p. 375-405, 1988.

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.

PIETRE, Mendelssolm Kister. *A Questão do acesso em zeólitos: Os zeólitos lamelares*. Campinas, 2012. 237 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

PINO, Gabriela Alejandra Huamán. *Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera)*. Rio de Janeiro, 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

REVISTA MUNDO ESTRANHO. *O que são metais pesados e por que fazem mal à saúde?* Disponível em: < <http://mundoestranho.abril.com.br/materia/> >. Acesso em: 10 Ago. 2016.

RIBEIRO, Kátia Dias Ferreira; RODRIGUES, Sérgio. Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. *Cerâmica Industrial*, v. 15, n. 5-6, p. 42-46, 2010.

RICE, S. B.; TREACY, M. M. J.; NEWSAM, J. M. Shear faults in Lovelock ferrierite: An X-ray and electron diffraction analysis. *Zeolites*, v. 14, n. 5, p. 335-343, 1994.

RODRIGUES, Mariana Veiga. *Estudo da acessibilidade aos sítios ativos e desativação na desidratação do glicerol utilizando catalisadores zeolíticos lamelares*. Araraquara, 2014. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

SAGARZAZU, Amaya; GONZÁLEZ, Gema. Influence of TEA 2 O/SiO 2 ratio on the polymorph formation and crystallization of zeolite Beta. *Materials Chemistry and Physics*, v. 138, n. 2, p. 640-649, 2013.

SANTOS, Livia Viviane dos Anjos. *Síntese e caracterização das zeólitas Ferrierita e ZSM-5 para pirólise de óleos vegetais*. Sergipe, 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2014.

SAQUETO, Karla Carolina et al. Estudo da remoção de Cd²⁺, Cr³⁺ e Pb²⁺ de soluções aquosas empregando a zeólita natural escolécita: uma abordagem cinética e termodinâmica. *Augmdomus*. v. 2, p. 49-59, 2010.

SCHREYECK, L. et al. PREFER: a new layered (alumino) silicate precursor of FER-type zeolite. *Microporous materials*, v. 6, n. 5, p. 259-271, 1996.

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.

SILVA, Fernanda Cláudia Soares et al. Determinação de metais pesados em amostra de água usada para irrigação de hortaliças cultivadas em beira de estrada. *Scientia Plena*, v.9, n.8, p. 1-7, jul, 2013.

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, Leticia 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.

SUPERTI, Guilherme Bicaletto. *Nanocompósitos Polímero-Aluminofosfatos (Silicatos) Lamelares: Preparação, Caracterização e Propriedades*. Campinas, 2009. 146 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química – Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

TAVARES, Tania M.; CARVALHO, Fernando M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.

TERDKIATBURANA, Thanet; WANG, Shaobin; TADÉ, Moses O. Competition and complexation of heavy metal ions and humic acid on zeolitic MCM-22 and activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, p. 437 – 444. Mai, 2007.

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.

TREACY, Michael MJ; HIGGINS, John B. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition*. Elsevier, 2007.

Universidade Federal Fluminense. *Analizador de área superficial*. Disponível em: < <http://www.uff.br/lamate/index.php/bet/> >. Acesso em: 10 Jan. 2017.

United States Environmental Protection Agency. *Ambient water quality criteria for zinc*. EPA 4405-80079, 1980.

VACLAVIK, Fernanda Daiane. *Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais* Porto Alegre, 2010. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Industrial) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

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.

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

WRIGHT, Paul A. et al. Direct observation of growth defects in zeolite Beta. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 2, p. 494-495, 2005.

YAMAMOTO, Naohide; OKUBO, Tatsuy. Ionic conductivity of single-crystal ferrierite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 40, p. 283-288, 2000.

ZHANG, Dengqian et al. 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.

ZUKAL, Arnost et al. Functionalization of Delaminated Zeolite ITQ-6 for the Adsorption of Carbon Dioxide. *Langmuir*, v. 25, n. 17, p. 10314–10321, 2009.