



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ANTONIA MAYZA DE MORAIS FRANÇA

**ADSORÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+} , Ni^{2+} E Zn^{2+} EM
SOLUÇÕES AQUOSAS USANDO COMO ADSORVENTE ZEÓLITA 4A**

FORTALEZA

2016

ANTONIA MAYZA DE MORAIS FRANÇA

**ADSORÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+} , Ni^{2+} E Zn^{2+} EM SOLUÇÕES
AQUOSAS USANDO COMO ADSORVENTE ZEÓLITA 4A**

Dissertação de metrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F881a França, Antonia Mayza de Moraes.

Adsorção e pré-concentração dos íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ em soluções aquosas usando como adsorvente zeólita 4A / Antonia Mayza de Moraes França. – 2017.

79 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento .

Coorientação: Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa.

1. Zeólita 4A. 2. Adsorção. 3. Pré-concentração. 4. Metais pesados. I. Título.

CDD 540

ANTONIA MAYZA DE MORAIS FRANÇA

ADSORÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS Cu²⁺, Ni²⁺ E Zn²⁺ EM SOLUÇÕES
AQUOSAS USANDO COMO ADSORVENTE ZEÓLITA 4A

Dissertação de metrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: ____/____/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Universidade Federal do Ceará – UFC

Profa. Dra. Elisane Longhinotti
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

À Deus.

Aos meus pais Francisco e Romana, pelo
amor e carinho durante toda minha
trajetória acadêmica.

Meus irmãos, Mayra e Amaury, que mesmo
longe, sempre se fizeram presente.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela coragem e força para superar os desafios encontrados nessa caminhada, e por nunca ter me desamparou.

Ao meu grande tesouro, minha família em geral, pelas orações feitas para que o caminho escolhido fosse o melhor, especialmente, minha mãe Romana, a quem deve tudo, e minha irmã Mayra, companheira de uma vida.

Ao meu namorado, Ambrosio Martins, pelas inúmeras contribuições feitas durante a realização desse trabalho, pelo companheirismo, amor e dedicação. Em resumo, por fazer parte de minha vida.

À meu amigo Sebastião Júnior, pelo apoio e conversas de incentivo.

À todos os amigos, que se fizeram presente nos momentos de descontrações e momentos de tristeza, de modo especiais os de todo dia, durante estes dois anos, Raquel, André e Marcelo. Aos amigos de saídas e RU, Moacir, Jéssica, Sarah, Bárbara, Erandir e Ribamar. Aos amigos e companheiros do grupo LANAGUA, Nataniela, Crisiana, Carla, Mario, Gabriele, Francileide, Andressa, Letícia e Lucas; A família LAT, Giselle, Diego, Jhonysson, Juliene, Rouse, Fátima, Pablo, Edmilson, Jefferson, Vitor, Leila e Daniele.

Ao professor Ronaldo Ferreira, pela aceitação em seu grupo de pesquisa, oportunidade e orientação.

Ao professor Wagner, pelos ensinamentos transmitidos ao longo dos anos, confiança e parceria na realização desse trabalho.

Aos professores que contribuíram para a realização desse trabalho. Ao professor Adonay Loiola, por fornecer os reatores e os reagentes utilizados no processo de síntese do adsorvente e pelas contribuições em geral, principalmente, na parte de caracterização do material. Ao professor Antoninho, pelas conversas que tanto contribuíram no esclarecimento de dúvidas, principalmente, com relação a adsorção. A professora Elisane Longhinotti, por contribuir com esse trabalho.

Aos laboratórios parceiros que contribuíram com algumas medidas de caracterização. Laboratório de Raios-X (LRX), pelas medidas de raios-X; Central Analítica, pelas medidas de MEV; LABOSAN, pelas análise de nitrogênio total.

À Pós-graduação de Química pela oportunidade e à FUNCAP, pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento dessa pesquisa.

*“Like a small boat on the ocean
Sending big waves into motion
Like how a single word
Can make a heart open
I might only have one match
But I can make an explosion”*

*Rachel Platten (**Fight Song**)*

RESUMO

O descarte inadequado de efluentes contendo metais pesados nos corpos hídrico vem gerando vários problemas de poluição ambiental, sendo a adsorção uma alternativa viável para remoção desses íons no meio aquático. A determinação de íons metálicos pode ser realizada utilizando diferentes técnicas analíticas, para a qual destaca-se a espectroscopia de absorção atômica por chama (EAA), devido sua seletividade e rapidez de análise. Em contrapartida, sua baixa sensibilidade prejudica a determinação de íons em concentração reduzida. Diante disto, a extração em fase sólida (EFS) é uma técnica frequentemente requerida, a fim de aumentar a sensibilidade do método em estudo. O presente trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades adsorptivas da zeólita 4A (ZE4A) na remoção de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , bem como estudar sua eficiência na pré-concentração e análise quantitativa destes íons. A ZE4A foi sintetizada pelo método hidrotérmico e caracterizada por DRX, TG, IV, MEV e CTC. Foram realizados estudos de adsorção em batelada com a ZE4A em sistema mono e multielementar envolvendo efeito de dosagem, tempo de equilíbrio, cinética e isoterma de adsorção. Para o estudo de pré-concentração, utilizou-se mini-colunas de extração em fase sólida (EFS), na qual foi realizado o estudo do tipo de eluente, concentração da amostra e vazão. De acordo com as técnicas de caracterização, foi possível identificar a presença de uma única fase cristalina correspondente a zeólita 4A. Em relação ao estudo em batelada, verificou-se uma rápida cinética de adsorção para o íon Cu^{2+} e Zn^{2+} e lenta para o Ni^{2+} . Em geral, o modelo cinético que melhor apresentou correlação com os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. Na isoterma de adsorção, no sistema monoelementar e multielementar, notou-se que a capacidade de adsorção da ZE4A segue a ordem $\text{Zn}(79,27) > \text{Cu}(70,22) > \text{Ni}(37,43)$ e $\text{Cu}(58,00) > \text{Zn}(56,06) > \text{Ni}(25,46)$, respectivamente. Para o sistema monoelementar, os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} seguiram modelos diferentes, Sips, Freundlich e Langmuir, respectivamente. Em relação ao estudo de pré-concentração, selecionou-se como eluente a solução de HNO_3 2 mol L⁻¹, concentração de 50 µg L⁻¹ da amostra sintética, bem como a vazão entre 1-2 mL min⁻¹, onde nestas condições, obteve-se maior fator de pré-concentração. Portanto, com os testes realizados em batelada, o material sintetizado desporta como um promissor adsorvente para a remoção de íons metálicos em solução e que a ZE4A pode ser aplicada no processo de pré-concentração dos Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Palavras-Chave: Zeólita 4A. Adsorção. Pré-concentração. Metais pesados.

ABSTRACT

The unsuitable effluent discard containing heavy metals in water bodies generating many environmental pollution issues with adsorption as a viable alternative for ion removal in water. Metallic ion determination can be realized using different analytical techniques, to which highlighting flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) for its selectivity and faster analysis. On the other hand, reduced concentration ion determination is harmed because of its low sensibility. Thus, solid phase extraction (SPE) is frequently required in order to enhance to ensure the studied system sensibility. The present work aims to evaluate the adsorptive zeolite properties in Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} removal as well as its pre-concentration efficiency and quantitative analysis of these ions. ZE4A was synthesized for hydrothermal method and characterized for XRD, TGA, FTIR, SEM and CEC. Batch adsorption studies were performed in mono and multi-elementary system surrounding dosage effect, equilibrium time, kinetics and adsorption isotherms; pre-concentration studies used extraction mini-column solid phase (SFE), in which the study of the type of eluent, concentration of the sample and flow. According to characterization techniques, it was possible to identify the presence of only one crystalline phase corresponding to zeolites 4A. Regarding the batch experiments, it was verified adsorption kinetics fast for Cu^{2+} and Zn^{2+} ions, and an opposite behavior for Ni^{2+} . In general, the kinetic model presenting the best relation with experimental data was the pseudo-second order. In adsorption isotherms, for both of the systems (mono and multi-elementary), it was noticed that the adsorption capacity follows the order: $\text{Zn}(79,27) > \text{Cu}(70,22) > \text{Ni}(37,43)$ and $\text{Cu}(58,00) > \text{Zn}(56,06) > \text{Ni}(25,46)$, respectively. In mono-elementary system, Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions have followed different models: Sips, Freundlich and Langmuir, respectively. Regarding the pre-concentration studies, the HNO_3 2 mol L⁻¹ solution was selected as elluent, concentration of 50 µg L⁻¹ in synthetic samples, as well as 1-2 mL min⁻¹ flow, getting in these conditions, the biggest pre-concentration factor. Therefore, with batch experiments results, the synthetic material emerges as a promising adsorbent in metal ions removal in water solution and ZE4A can be applied in Cu^{2+} and Zn^{2+} pre-concentration.

Keywords: Zeolite 4A. Adsorption. Pre-concentration. Heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama das espécies de Cu ²⁺ em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medusa.....	14
Figura 2 - Diagrama das espécies de Ni ²⁺ em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medusa.....	16
Figura 3 - Diagrama das espécies de Zn ²⁺ em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medusa.....	17
Figura 4 - Localização dos poros da zeólita A. (a) cavidade sodalita ou cavidade β, (b) cavidade α, (c) canais tridimensionais e (d) anel de oito membros que determina a largura do canal em 4,2 Å.....	21
Figura 5 - Etapas de extração em fase sólidas: (A) condicionamento, (B) Sorção, (C) Eluição.....	22
Figura 6 - Diagrama esquemático de uma minicoluna, onde: T é o tubo de Tygon e P é o tubo de politetrafluoretileno (PTFE) usados como conexões, S é o material adsorvente, F é o filtro.....	23
Figura 7 - Sistema utilizado para a síntese da Zeólita 4A. a) Cadiño de teflon, b) Cadiño dentro do autoclave e c) Autoclave fechado.....	25
Figura 8 - Procedimento da síntese da ZE4A sintetizada.....	26
Figura 9 - Esquema do sistema de pré-concentração em fase sólida.....	32
Figura 10 - Difratograma de raios-X para a) Zeólita 4A sintetizada (ZE4A), b) Zeólita 4A comercial (COM) e c) Padrão da zeólita 4A.....	34
Figura 11 - Análise termogravimétrica da ZE4A, em atmosfera de ar sintético e uma razão de aquecimento de 40°C min ⁻¹	35
Figura 12 - Espectros do infravermelho para a ZE4A e para zeólita comercial.....	36
Figura 13 - Micrografia da ZE4A com diferentes magnitudes.....	37
Figura 14 - Percentagem de remoção dos íons metálicos utilizando diferentes massas de adsorventes com granulometria de 200 mesh, concentração multielementar de 200 mg L ⁻¹ em pH 5 e tempo de contato 6h.....	40
Figura 15 - Remoção dos íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺ em função do tempo, utilizando soluções em diferentes concentrações. a) solução multielementar de 10 mg L ⁻¹ , b) solução multielementar de 100 mg L ⁻¹ e c) solução multielementar de 200 mg L ⁻¹ . Granulometria de 200 mesh, pH 5 e 0,5 g de ZE4A.....	40
Figura 16 - Capacidade de adsorção dos íons metálicos em função do tempo, utilizando uma solução multielementar de 200 mg L ⁻¹ , granulometria de 200 mesh, pH 5 e 0,5g de ZE4A.....	42

Figura 17 - Modelo cinético adsorção dos íons Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺ . a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem. Concentração multielementar de 200 mg L ⁻¹ ; 0,5 g de ZE4A; granulometria de 200 mesh e pH 5,0.	44
Figura 18 - Modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção dos íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺ . Concentração multielementar de 200 mg L ⁻¹ ; 0,5 g de ZE4A; granulometria de 200 mesh e pH 5,0.	46
Figura 19 - Modelo cinético adsorção dos íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺ . a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem. Concentração monoelementar de 200 mg L ⁻¹ ; 0,5 g de ZE4A; granulometria de 200 mesh e pH 5,0.	47
Figura 20 - Modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção dos íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺ . Concentração monoelementar de 200 mg L ⁻¹ ; 0,5 g de ZE4A; granulometria de 200 mesh e pH 5,0.	49
Figura 21 - Comparação entre isotermas monoelementar e multielementar, utilizando ZE4A. Concentração monoelementar e multielementar de 200 mg L ⁻¹ ; 0,5 g de adsorvente; granulometria de 200 mesh e pH 5,0.	50
Figura 22 - Isotermas experimentais e teóricas de a) Cu ²⁺ , b) Ni ²⁺ c) Zn ²⁺ em ZE4A, sistema monoelementar.	52
Figura 23 - Seletividade de adsorção em função das concentrações inicial, dos íons metálicos, no sistema binário de a) Cu ²⁺ e Ni ²⁺ ; b) Cu ²⁺ e Zn ²⁺ ; c) Zn ²⁺ e Ni ²⁺	55
Figura 24 - Seletividade de adsorção em função das concentrações inicial, dos íons metálicos, no sistema Ternário de a) Cu ²⁺ e Ni ²⁺ ; b) Cu ²⁺ e Zn ²⁺ ; c) Zn ²⁺ e Ni ²⁺	56
Figura 25 - Influência do volume da amostra na retenção dos íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺ em ZE4A, utilizando diferentes concentrações. a) 50 µg L ⁻¹ ; b) 100 µg L ⁻¹ ; c) 300 µg L ⁻¹	59
Figura 26 - Influência da taxa de fluxo sobre a retenção dos íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺ em ZE4A, utilizando concentração de 50 µg L ⁻¹	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resolução nº 430/2011 do CONAMA e Portaria nº 2914 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) para alguns metais pesados.	13
Tabela 2 - Principais características e diferenças da quimissorção e fisissorção.	18
Tabela 3 - Condições operacionais do FAAS para a determinação dos íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺	33
Tabela 4- Comparações e atribuições das bandas observadas no infravermelho.	37
Tabela 5 - Análise da composição química da ZE4A por energia dispersiva de raios-X ...	38
Tabela 6 - Raio iônico, raio de hidratação e energia de hidratação dos íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺	43
Tabela 7 - Parâmetro de cinética de adsorção dos íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺ na ZE4A, solução multielementar de 200 mg L ⁻¹	45
Tabela 8 - Parâmetros de cinética de adsorção dos íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺ na ZE4A, solução monomolecular de 200 mg L ⁻¹	48
Tabela 9 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção dos íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺ na ZE4A, sistema monoelementar.....	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	Objetivo geral.....	11
2.2	Objetivos específicos.....	11
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	12
3.1	Metais pesados	12
3.1.1	<i>Cobre</i>	13
3.1.2	<i>Níquel</i>	14
3.1.3	<i>Zinco</i>	16
3.2	<i>Adsorção</i>	17
3.3	<i>Adsorvente</i>	19
3.4	<i>Zeólita</i>	20
3.5	<i>Extração em fase sólida</i>	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	<i>Reagentes</i>	24
4.2	<i>Preparo das soluções</i>	24
4.3	<i>Síntese da zeólita 4A</i>	24
4.4	<i>Caracterização do adsorvente</i>	26
4.4.1	<i>Difração de raios-X</i>	26
4.4.2	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	27
4.4.3	<i>Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho</i>	27
4.4.4	<i>Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)</i>	27
4.4.5	<i>Capacidade de troca catiônica (CTC)</i>	27
4.5	<i>Adsorção em batelada</i>	28
4.5.1	<i>Estudo do efeito de dosagem</i>	28
4.5.2	<i>Estudo do tempo de contato</i>	29
4.5.3	<i>Estudo da cinética de adsorção</i>	29
4.5.4	<i>Isoterma de adsorção</i>	30
4.5.5	<i>Seletividade do adsorvente</i>	31
4.6	<i>Estudo de pré-concentração</i>	32
4.6.1	<i>Escolha do eluente</i>	32
4.6.2	<i>Influência da concentração inicial da amostra</i>	32

4.6.3	<i>Influência do volume da amostra.....</i>	33
4.6.4	<i>Influência da taxa de fluxo da mostra</i>	33
4.7	<i>Determinação dos íons metálicos.....</i>	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1	<i>Caracterização da Zeólita 4A</i>	34
5.1.1	<i>Difração de raios-X.....</i>	34
5.1.2	<i>Análise termogravimétrica</i>	35
5.1.3	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	36
5.1.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	37
5.1.5	<i>Capacidade de troca catiônica (CTC)</i>	39
5.2	<i>Adsorção em batelada</i>	39
5.2.1	<i>Estudo do efeito de dosagem</i>	39
5.2.2	<i>Estudo do tempo de contato.....</i>	40
5.2.3	<i>Cinética de adsorção.....</i>	44
5.2.4	<i>Isoterma de adsorção</i>	49
5.2.5	<i>Seletividade dos íons metálicos</i>	54
5.3	<i>Estudo de pré-concentração.....</i>	57
5.3.1	<i>Escolha do eluente.....</i>	57
5.3.2	<i>Influência da concentração inicial da amostra.....</i>	57
5.3.3	<i>Influência do volume da amostra.....</i>	58
5.3.4	<i>Influência da taxa de fluxo</i>	60
6	CONCLUSÕES.....	61
7	PERSPECTIVAS.....	62
	REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

O constante avanço da escala industrial vem aumentando o lançamento inadequado de resíduos ao meio ambiente, onde intensifica-se a presença de metais pesados (cobre, cadmio, zinco, níquel, chumbo, etc.) (1). Esses íons apresentam elevada toxicidade e são responsáveis pela poluição de lagos e rios, devido ao descarte inadequado de efluente (domésticos e industriais) em corpos hídricos (2).

Alguns métodos de tratamentos são utilizados para a remoção desses íons em solução aquosa, tais como: osmose reversa, troca iônica, precipitação, eletrodiálise, adsorção, etc. Cada um destes processos apresenta vantagens e desvantagens, no entanto, adsorção é de longe o mais versátil e amplamente usado para remoção de diferentes poluentes (3)(4) . Essa técnica explora a capacidade das moléculas de um soluto (adsorvato) de se acumularem na superfície de um sólido (adsorvente), devido a existências de interações físicas (adsorção físicas) e químicas (adsorção química) (5)(6). Vários adsorvente são empregados no processo de adsorção, tanto os de origem sintéticas, como zeólitas (7), e alumina (8), como os de origem naturais, Casca de coco verde (9) e Bagaço de caju (10).

Em meio aquoso, os íons metálicos podem ser determinados utilizando diferentes técnicas analíticas tais como: espectroscopia de absorção atômica por chama (EAA), espectroscopia de emissão atômica com plasma induutivamente acoplado (ICP-AES) e espectrometria de massa de plasma (ICP-MS). Em particular, a espectroscopia de absorção atômica por chama (EAA) é uma das técnicas mais aplicadas para a determinação de elementos metálicos em diversas amostras devido sua alta seletividade e velocidade de análise (11). Em contrapartida, sua baixa sensibilidade compromete os resultados obtidos para a determinação desses íons em concentrações reduzidas, caso sejam analisados diretamente (12). Desta forma, uma etapa de pré-concentração é requerida, a fim de aumentar a sensibilidade do método em estudo (13). De acordo com a literatura vários métodos de extração são empregados para essa finalidade, tais como: extração líquido-líquido (14), coprecipitação (15), extração no ponto nuvem (16) e extração em fase sólida(17). Esta última é considerada uma técnica versátil, simples operação e baixo custo com aplicações diversas (18).

A extração em fase sólida (EFS) consiste na adsorção eficiente dos poluentes da amostra seguida pela recuperação dos compostos pré-concentrados, utilizando um eluente apropriado (19). Esta técnica tem sido bastante utilizada na pré-concentração de íons metálicos, principalmente em matrizes complexas, a qual possibilita a determinação destes elementos em concentrações reduzidas. Normalmente, essa técnica faz uso de mini-colunas, que encontram-se disponíveis comercialmente ou podem ser desenvolvidas em laboratórios, sendo empacotadas com uma variedade de adsorventes, naturais ou sintetizados (20). Dentre os diversos adsorventes utilizados na EFS para a remoção de íons metálicos, destacam-se as zeólitas.

Neste contexto as zeólitas podem desempenhar um importante papel tanto para fins ambientais (remoção de íons metálicos de matrizes aquáticas), como para fins analíticos (pré-concentração e análise de íons metálicos). De forma geral, as zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos hidratados, de cadeia aberta constituídos por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- ligados entre si pelos átomos de oxigênio (21) (22). A substituição parcial do Si^{4+} por Al^{3+} resulta no excesso de carga negativa, que é equilibrada por cátions de compensação, que podem ser trocados por outros cátions no meio aquoso (23) (24) (25). A capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se à presença desses sítios ativos em sua estrutura e de sua elevada área superficial, proveniente de sua elevada porosidade (26). Estas características viabilizam sua utilização em diversas aplicações, como em peneira molecular, catálise, processos de separação, purificação de espécies químicas, entre outros. Entretanto, encontram-se poucos relatos da utilização desse adsorvente para fins de pré-concentração de metais em níveis traços de concentrações (27).

Portanto, o presente trabalho pretende avaliar a capacidade adsorptiva da zeólita 4A na remoção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} e verificar a eficiência desse material na pré-concentração dos mesmos íons, utilizando mini-colunas de extração em fase sólida (EFS), para fins analíticos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar as propriedades adsorptivas da zeólita 4A na remoção de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , bem como estudar sua eficiência no processo de pré-concentração e análise quantitativa destes íons.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a zeólita 4A (ZE4A) por via hidrotérmica.
- Caracterizar a ZE4A utilizando técnica de difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e capacidade de troca catiônica (CTC).
- Estudar o efeito da concentração do adsorvente na adsorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , bem como o tempo de equilíbrio em solução multielementar por processo de batelada.
- Determinar a cinética de adsorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .
- Aplicar os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula.
- Estudar o efeito competição e o mecanismo de adsorção dos íons envolvidos no processo de adsorção.
- Aplicar os modelos de isotermas de Langmuir, Sips e Freundlich.
- Aperfeiçoar as condições de extração em fase sólida (EFS) estudando o efeito da concentração, eluente, volume e fluxo, em solução sintética multielementar dos íons investigados.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Metais pesados

A expressão “metal pesado” está associada ao conjunto de elementos químicos com elevados números atômicos, massa atômica e massa específica (superior a 5 g/cm³), que encontram-se na região central da tabela periódica. Apesar da abrangência, esse termo é comumente aplicado para os íons cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg), na qual estão associados a problemas de poluição e toxicidade (20) (28) (29).

Nos corpos d’água, a presença desses cátions é decorrente, principalmente, de despejos residuais e industriais, a qual resulta em modificações químicas, físicas e biológicas que influenciam na qualidade da água (5). Estas espécies são transportadas na coluna d’água e são depositadas no leito do sedimento. Em meio aquoso, esses íons normalmente encontram-se na forma dissolvida (íons simples ou complexos, quelatos ou organometálicos não-ionizados ou complexados, etc.) e como partículas em suspensão (hidróxido, óxidos, silicatos, etc.), podendo alcançar elevadas concentrações, particularmente nos locais próximos ao ponto de descarte dos efluentes (30).

Segundo Alves (31), alguns metais pesados são essenciais para funcionamento de determinadas rotas metabólicas dos organismos vivos, entretanto, em concentrações acima dos limites determinados são venenosos e podem gerar enormes prejuízos para o meio ambiente. Além disso, Fontes (32) destaca que mesmo em concentrações reduzidas, uma vez lançados num corpo receptor (mares, rio e lagoas), esses íons podem sofrer o efeito denominado de Amplificação Biológica. Este efeito é decorrente da não integração entre os cátions metálicos com o ciclo metabólico dos organismos vivos, onde serão armazenados e, em consequência, sua concentração é ampliada nos tecidos dos seres que compõe a cadeia alimentar do ecossistema.

Desta forma, Martins (33) ressalta que a concentração é um fator determinante da atividade tóxica desses íons metálicos no organismo independente do mecanismo de intoxicação. O Conselho Nacional do Meio ambiente (CONAMA) por meio da RESOLUÇÃO 430 de 2011 atribui padrões de lançamento de efluentes, e a PORTARIA

2.914 de 2011 do Ministério da Saúde (MS) atribui limites de concentração para a presença de metais pesados nos recursos hídricos brasileiros (Tabela 1).

Tabela 1 - Resolução nº 430/2011 do CONAMA e Portaria nº 2914 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) para alguns metais pesados.

Metais	CONAMA nº 430 (2011) (mg L ⁻¹)	Portaria nº 2914 M.S. (2011) (mg L ⁻¹)
	Padrão de lançamento de efluente	Padrão Potabilidade
Cu	1,0	2,0
Zn	5,0	5,0
Ni	2,0	0,07
Pb	0,5	0,01
Cr	*	0,05
Hg	0,01	0,001
Cd	0,2	0,005

* Cr (III) 1 mg L⁻¹; Cr (VI): 0,1 mg L⁻¹.

Diante desses valores, busca-se o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para poluentes presentes em água e efluentes, uma vez que as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes, visando a menor geração de resíduos e/ou remoção mais eficientes dos poluentes oriundos de seus processos (34) (35).

3.1.1 Cobre

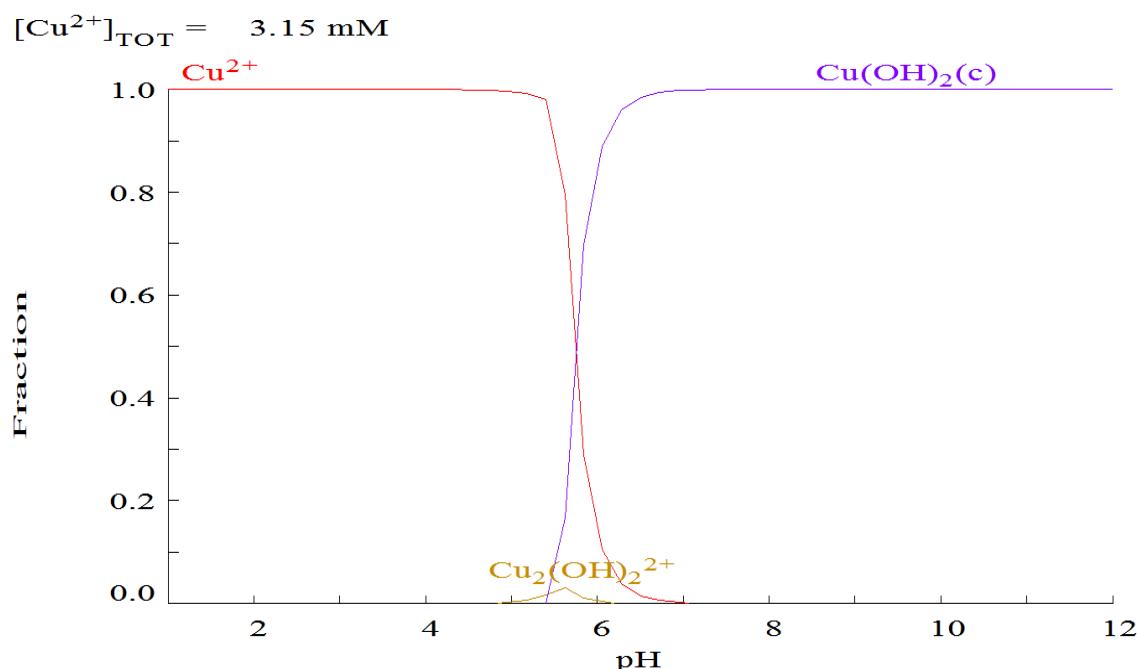
O cobre é usado intensamente na indústria elétrica, automobilística, de galvanoplastia, de fertilizantes, em atividades de mineração, refino de metais, na fabricação de tubulações de água, de utensílios domésticos, monumentos, entre outras aplicações (9)(29). Este átomo, de número atômico 29, massa atômica 63,54g mol⁻¹ e densidade 8,96 g cm⁻³, é o vigésimo quinto elemento mais abundante da natureza, podendo ser encontrado em diferentes formas, tais como: CuS, CuFeS₂, CuSO₄.5H₂O, etc (36).

Em pequena quantidade, o cobre é um nutriente essencial para o funcionamento de algumas enzimas no corpo humano, sua falta no organismo pode provocar anemia, diarreia e distúrbios nervosos. Em contrapartida, o consumo excessivo deste elemento pode

acarretar em vômitos, cãibras, convulsões ou até mesmo a morte (37)(38)(9). No meio aquático, a presença desse íon pode dificultar o crescimento e o desenvolvimento natural de plantas e organismos, além de exibir toxicidade em baixas concentrações (39).

O cobre, em soluções ácidas, encontra-se na forma de cátion livre até pH 5, na concentração de 200mg L^{-1} , como mostra o diagrama de espécie do Cu(II) em função do pH (Figura 1). Acima do pH 5 verifica-se a precipitação do mesmo na forma de Cu(OH)_2 . À medida que o pH aumenta, ocorre a formação de ânions solúveis, devido a dissolução dos hidróxidos (36)(40).

Figura 1 - Diagrama das espécies de Cu^{2+} em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medusa.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Em geral, a disponibilidade do cobre no meio ambiente é controlada pelo pH do meio. Sendo que a presença destes íons nos recursos hídricos dá-se através da lixiviação e atividades industriais (41). Os padrões de potabilidade e de lançamento de efluente para este íon apresentam-se na Tabela 1.

3.1.2 Níquel

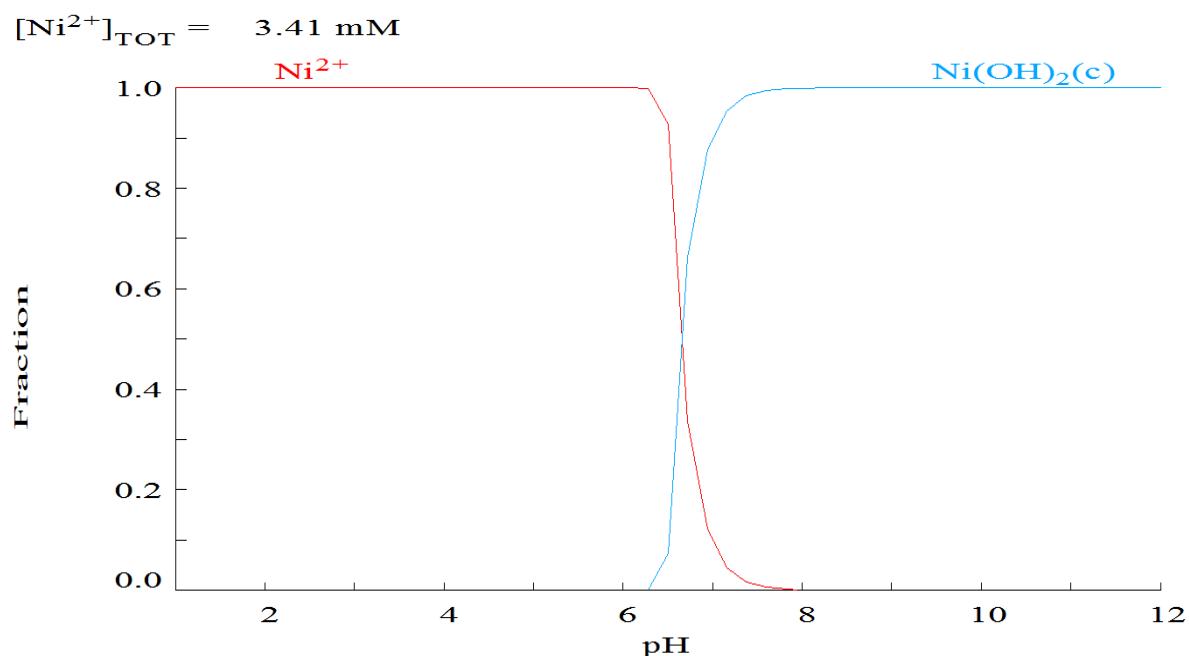
O níquel é o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, estimando-se uma concentração em média de 0,01%, na qual a maior parcela desse elemento

encontra-se na forma de minérios que contêm sulfeto e silicato (37). Puro, este íon apresenta propriedades que o tornam muito desejável na indústria, pois se combina com outros metais (como ferro, cobre, cromo e zinco) para formar misturas denominadas ligas (42). Este metal, é amplamente utilizado em refinarias de prata, deposição galvânica sobre outros metais, catalizadores, baterias, síntese de produtos químicos e farmacêuticos, entre outras aplicações (43).

O níquel é classificado como um metal pesado, cujo número atômico 28, massa atômica $58,71\text{g mol}^{-1}$ e densidade $8,90\text{ g cm}^{-3}$, com alto potencial de toxicidade (44). A exposição do homem a esse metal pode causar vários danos à sua saúde, pois 15% das mulheres e entre 2 a 5% dos homens no mundo são alérgicos ao metal. Sendo que desta pessoa, 30 a 40% podem desenvolver uma grave inflamação da pele (36)(37). Além disso, alguns compostos de níquel, são considerados possíveis agentes cancerígenos para os seres humanos (45).

Normalmente, este metal encontra-se na forma de cátion +2, sendo que em casos peculiares apresenta-se com valência +1 ou +4, porém estas duas espécies não são estáveis no meio aquoso. Desta forma, pode-se dizer que somente a espécie Ni^{2+} encontra-se no ambiente aquático (46). Em soluções, onde o pH encontra-se na faixa entre 1 e 6,5, a fração de Ni^{2+} livre é superior às outras frações, começando a diminuir após pH de 6,5, onde ocorre a formação de hidróxidos. A Figura 2 apresenta a disponibilidade do Ni^{2+} em solução aquosa na concentração de 200 mg L^{-1} mediante o pH do meio.

Figura 2 - Diagrama das espécies de Ni²⁺ em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medusa.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Segundo Fortunado (47), em pH < 6,5 a maioria dos compostos de níquel são solúveis, e em pH > 6,7 os compostos predominantemente encontra-se na forma insolúvel como hidróxido de níquel.

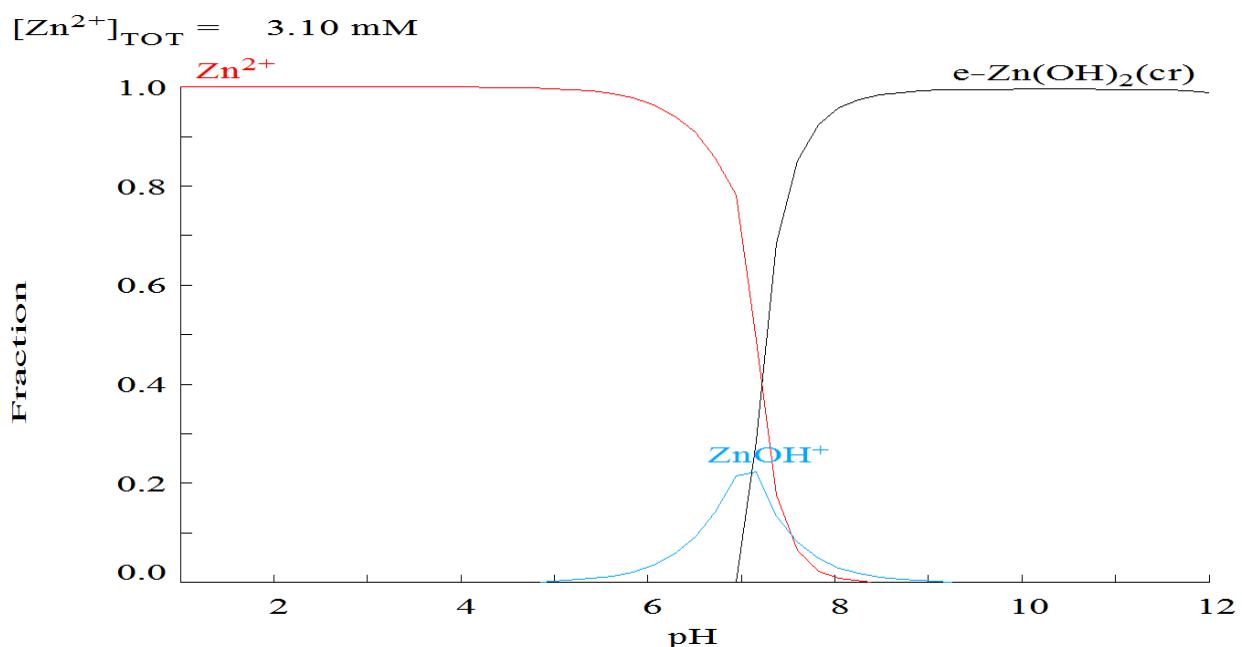
3.1.3 Zinco

O zinco é considerado um elemento essencial à vida de plantas e animais, tendo uma participação bem documentada em diversos processos metabólicos (48)(37). A deficiência desse íon no organismo dos seres vivos pode acarretar em vários problemas de saúde, como também a ingestão excessiva (49).

Este metal de número atômico 30, massa atômica 63,57 g mol⁻¹ e densidade 7,13g cm⁻³, é bastante utilizado em cosméticos, produtos farmacêuticos, tintas, borrachas, efluentes de galvanização, eletrodeposição, e em outras indústrias metalúrgicas (50). Na natureza, este íon encontra-se, principalmente, sob a forma de sulfeto, associado aos minérios de chumbo, cobre, prata e ferro (galena, calcopirita, argentita e pirita, dentre outros) (51).

Na sua forma metálica, sua biodisponibilidade é limitada e não apresenta nenhum risco ecológico. Entretanto, o zinco pode reagir com outras substâncias químicas, como ácidos e oxigênio, acarretando na formação de compostos que podem ser potencialmente tóxicos (52). A Figura 3 ilustra a disponibilidade do Zn^{2+} , na concentração de 200 mg L^{-1} de acordo com o pH do meio.

Figura 3 - Diagrama das espécies de Zn^{2+} em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medusa.



Fonte: Elaborado pela autora (2006).

De acordo com a Figura 3, em $\text{pH} < 7$ verifica-se a presença majoritária do íon Zn^{2+} . Quando o pH aumenta ($\text{pH} > 7$) a fração dessa espécie decresce, verificando o aumento da fração de hidróxido insolúvel. De acordo com alguns autores, na faixa de pH entre 1,0 e 5,0 a solubilidade de $Zn(OH)_2$ é elevada e, por conseguinte, o íon Zn^{2+} é a principal espécie em solução. A solubilidade do $Zn(OH)_2$ começa a diminuir com $\text{pH} > 5$, sendo que em pH 10 esta é a principal espécie em solução (40)(53).

3.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície, que consiste no acúmulo de moléculas ou íons (adsorvato) de um fluido sob uma superfície sólida (adsorvente) (54). Neste processo, as espécies do fluido são atraídas para a camada interfacial do material, onde a

atração e a fixação podem ocorrer tanto por adsorção física como adsorção química. Na adsorção física (fisissorção), as interações envolvidas são relativamente fracas e normalmente podem ser atribuídas às forças de Van der Waals, as quais são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, da adsorção química (quimissorção), que resultam em ligações de natureza covalente ou iônica (55). As principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química estão sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais características e diferenças da quimissorção e fisissorção.

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção (20 KJ mol^{-1})	Alto calor de adsorção (80 KJ mol^{-1})
Não específica	Específica
Monocamada ou multicamadas	Preferencialmente monocamada
Não ocorre dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significativa apenas em temperatura relativamente baixas	Possível através de uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada e reversível	Pode ser lenta, ativada e irreversível
Não compartilhamento ou transferência de elétrons e o adsorvato retém sua identidade, embora possa ser deformado pela presença dos campos de força da superfície	Ocorre uma combinação química entre as superfícies do material adsorvente e do adsorvato, onde os elétrons são compartilhados e/ou transferidos e novas configurações eletrônicas podem se formar através desse processo.

Fonte: MACHADO (56); SILVA (57).

Vários fatores podem influenciar no processo de adsorção, tais como a natureza físico-química do adsorvente, natureza do adsorvato e condições operacionais do processo adsorptivo. A natureza do adsorvente depende: da área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presente na superfície e a hidrofobicidade/hidrofilicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato, inclui: a polaridade, natureza da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. Das condições operacionais podemos destacar, principalmente, temperatura, pH e a natureza do solvente. Outro fator importante está

relacionado com a presença de espécies diferentes do adsorvato, que podem competir pelos sítios de adsorção (55)(58).

Em geral, adsorção vem sendo considerada uma técnica bastante importante para remoção de poluente de origem orgânica e inorgânica em águas e efluente, devido a sua alta eficiência, flexibilidade técnica e de baixo custo (1). Entretanto, para uma melhor eficiência no processo de adsorção é importante levar em consideração os fatores aqui citados, bem como selecionar o adsorvente mais adequado para a aplicação desejada, tendo em vista a existência de diferentes classes dos poluentes ambientais, levando sempre em consideração o custo/benefício na implantação do processo adsorptivo na indústria.

3.3 Adsorvente

Os adsorventes são partículas sólidas, geralmente, apresentam elevados valores de porosidade e área superficial (5). Diante disso, o processo de adsorção incide na transferência de massa, do soluto para o interior do adsorvente em que está sendo adsorvido (55).

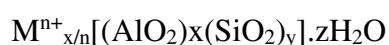
Para obtenção de uma alta capacidade adsorptiva é de fundamental importância realizar a escolha correta do adsorvente, uma vez que o material deve apresentar alta seletividade, área superficial específica, estabilidade e capacidade de regeneração por dessorção (58). Normalmente, todo sólido exibe alguma capacidade de adsorção, entretanto, poucos apresentam características apropriadas para serem utilizados como adsorvente em processos industriais (59). O carvão ativado, os óxidos inorgânicos, zeóliticas e sílica gel são alguns dos adsorventes comerciais empregados para essa finalidade. Estes materiais apresentam uma larga variedade de forma química, tamanho dos poros e diferentes estruturas de superfície, fatores estes que os fazem potenciais adsorventes para aplicação em processos industriais (60).

Além desses materiais, grande atenção também é dada aos adsorventes naturais, uma vez que estes são materiais alternativos de baixo custo oriundos de biomassa (61)(62)(10). Entretanto, os adsorventes sintéticos exibem uma série de vantagem sobre os naturais devido a sua uniformidade, composição e pureza, o que é extremamente relevante quando se deseja um alto grau de reprodutibilidade na aplicação desses materiais em processos de separação.

3.4 Zeólita

O termo zeólita abrange somente os aluminossilicatos cristalinos e hidratados de cadeia aberta, termicamente estáveis, cuja estrutura é formada por unidades tetraédricas de aluminatos (AlO_4) e silicatos (SiO_4) ligados por átomos de oxigênio (63). As cargas negativas presentes nos tetraedros de aluminato são compensadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos, chamados cátions de compensação, normalmente o Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , que podem ser substituído por outros cátions por meio de troca iônica (22).

A zeólita apresenta uma composição química, expressa pela célula unitária, que pode ser representada da seguinte forma (64)(65):



Sendo:

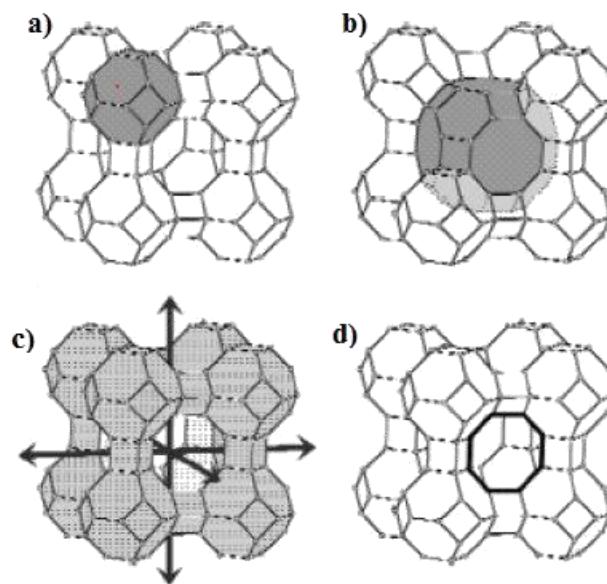
M: representa o cátion de valência n que neutraliza as cargas negativas na estrutura.

x+y: número de tetraedros por célula unitária.

z: número de moléculas de água.

Em sua estrutura, a zeólita apresenta cavidades e canais interconectados de dimensões moleculares, nas quais encontram-se moléculas de água, íons de compensação e outros adsorvatos que podem se instalar e apresentar considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e uma hidratação reversível (66)(67). Diante disto, os materiais zeolíticos podem ser classificados de acordo com o diâmetro dos poros, por exemplo: cavidade extragrande ($D > 9\text{\AA}$), grande ($6\text{\AA} < D < 9\text{\AA}$), média ($5\text{\AA} < D < 6\text{\AA}$) e pequena ($3\text{\AA} < D < 5\text{\AA}$). Para zeólita A sintética, este diâmetro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação e da posição que ele ocupa. Quando o cátion é o potássio (K^+), o diâmetro efetivo do poro da zeólita será de aproximadamente 3\AA e a zeólita correspondente conhecida comercialmente como zeólita 3A. Com relação ao sódio (Na^+), onde o diâmetro é de 4\AA , chama-se zeólita 4A e se for o cálcio (Ca^{2+}), em que o diâmetro é de 5\AA designa-se de zeólita 5A (65)(68). A Figura 4 apresenta uma captação dos sistemas de poros dos materiais zeolíticos.

Figura 4 - Localização dos poros da zeólita A. (a) cavidade sodalita ou cavidade β , (b) cavidade α , (c) canais tridimensionais e (d) anel de oito membros que determina a largura do canal em 4,2 Å.



Fonte: LOIOLA (65).

Este tipo de estrutura proporciona à zeólita uma elevada superfície interna em comparação com sua superfície externa. Entretanto, a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos é restrinida pelo diâmetro das cavidades das zeólitas (69) (70).

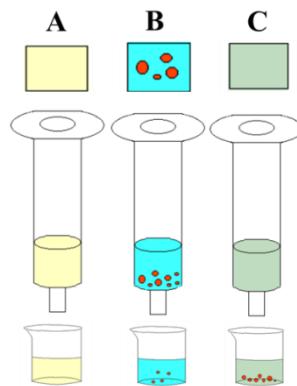
Em geral, as zeólitas podem ser naturais ou sintéticas. As naturais são formadas em locais onde rochas e cinzas vulcânicas reagem com água alcalina. As condições de temperatura, pressão, atividades das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores que influenciam na formação das diferentes espécies de zeólitas (66) (71). As sintéticas são produzidas a partir de materiais alternativos, tais como: resíduos industriais, argilominerais, dentre outros. Elas são obtidas fazendo uso de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições rigorosas de variáveis físicas e químicas (72).

3.5 Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (EFS) é uma ferramenta poderosa dentre as empregadas para extração e/ou pré-concentração de analitos em baixas concentrações em matrizes complexas. O princípio dessa técnica envolve a partição do analito entre duas fases, fase líquida (amostra) e sólida (sorvente). Esse processo ocorre quando a solução amostra contendo o composto de interesse passa através do cartucho, recheado com um adsorvente

apropriado, sendo este retido pelos sítios ativos do material. Por fim, o composto de interesse é eluido utilizando pequenos volumes de um eluente adequado, seguido de sua análise instrumental (73). As etapas de extração são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Etapas de extração em fase sólidas: (A) condicionamento, (B) Sorção, (C) Eluição.

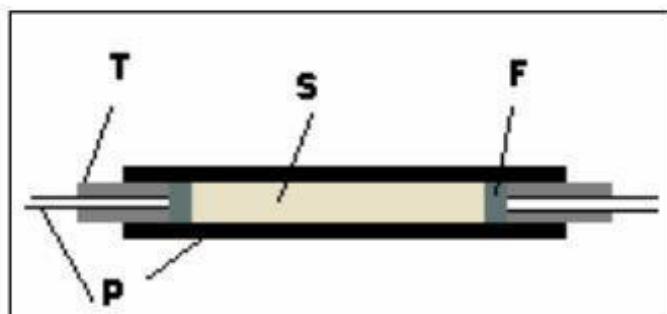


Fonte: Elaborado pela autora (2016).

A extração pode ser feita em batelada, onde a fase sólida é diretamente misturada a solução amostra por agitação, ou pode ser realizada por extração em fluxo contínuo, onde a amostra percola uma mini-coluna, em fluxo constante, recheada com adsorvente pré-condicionado, também denominado de cartuchos de pré-concentração ou mini-colunas de EFS (74).

O uso de mini-colunas na EFS é um procedimento comum para a determinação de substâncias a níveis traços. As principais vantagens incluem a facilidade de adaptação em sistema de pré-concentração em linha, o uso de pequenas quantidades de eluente e a disponibilidade de vários adsorventes (75). A Figura 6 apresenta uma mini-coluna típica usada em EFS.

Figura 6 - Diagrama esquemático de uma minicoluna, onde: T é o tubo de Tygon e P é o tubo de politetrafluoretileno (PTFE) usados como conexões, S é o material adsorvente, F é o filtro.



Fonte: MALTEZ (76).

Em geral, uma variedade de adsorventes encontram-se disponíveis comercialmente para aplicação em EFS, tais como: C18, resina de copolímero poliestireno (ENV), sílica e entre outros. Sendo os mecanismos de retenção envolvidos, idênticos os da cromatografia líquida em coluna (77).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Para a síntese do material utilizou-se os reagentes de metasilicato de sódio (MARCA ALDRICH), aluminato de sódio (MARCA SIGMA-ALDRICH) e hidróxido de sódio (MARCA VETEC). No preparo das curvas de calibração, para análise no absorção atômica por chama, utilizou-se padrões de 1000 mg L^{-1} dos íons Cu^{2+} (MARCA MERCK), Ni^{2+} (MARCA VETEC) e Zn^{2+} (MARCA SPECSOL) e o ácido nítrico 65% (MARCA VETEC).

No preparo das soluções de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} utilizou-se seus respectivos sais: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com 98% de pureza (DINÂMICA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA LTDA), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 97% de pureza (VETEC) e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 96% de pureza (SYNTH). Para o preparo da solução tampão em pH 5, utilizou-se acetato de sódio (MARCA VETEC) e ácido acético (MARCA VETEC). Para o preparado dos eluentes de pré-concentração, utilizou-se EDTA Sal dissódico P.A (MARCA VETEC), ácido acético (MARCA VETEC), ácido nítrico 65% (MARCA VETEC).

4.2 Preparo das soluções

Nos estudos em bateladas preparou-se soluções multielementares de 10, 100 e 200 mg L^{-1} e monoelementar de 200 mg L^{-1} dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em pH 5.

Foi preparada uma solução tampão de pH 5,0 de acetato de sódio e ácido acético, solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,21\text{mol L}^{-1}$, curva de calibração (faixa de concentração de 0,3 à 10 mg L^{-1} dos metais em estudo, solução de ácido nítrico 1%). Preparou-se também diferentes eleuentes, como: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA Sal dissódico P.A, $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$ e 2 mol L^{-1} de ácido nítrico e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ácido acético. Para o preparo de todas essas soluções utilizou-se água Milli-Q.

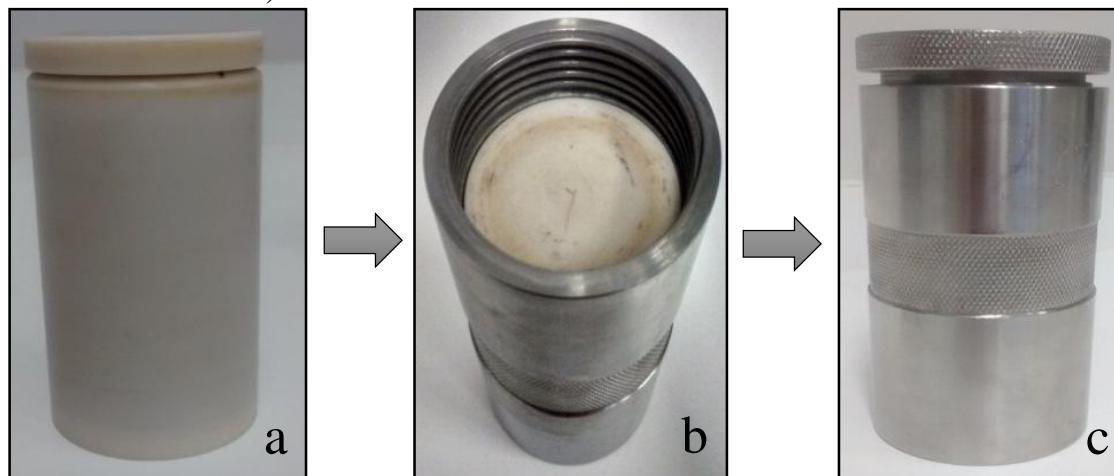
4.3 Síntese da zeólita 4A

O material adsorvente foi sintetizado com base no procedimento descrito na IZA (International Zeolite Association) (78).

Inicialmente, dissolveu-se 7,16g de metasilicato de sódio (Na_2SiO_3) em 35 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,21 \text{ mol L}^{-1}$. Logo após, 5g de aluminato de sódio (NaAlO_2) foram dissolvidos em 35 mL de NaOH $0,21 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, a solução de metasilicato de sódio foi adicionada à solução de aluminato de sódio, levando à formação de

um gel com coloração branca. A solução formada foi submetida à agitação magnética até a completa homogeneização e colocada em um cadrinho de teflon. Esse sistema foi acoplado em uma autoclave de aço inoxidável (Figura 7) permanecendo por 18h, período esse denominado tempo de envelhecimento.

Figura 7 - Sistema utilizado para a síntese da Zeólita 4A. a) Cadrinho de teflon, b) Cadrinho dentro do autoclave e c) Autoclave fechado.

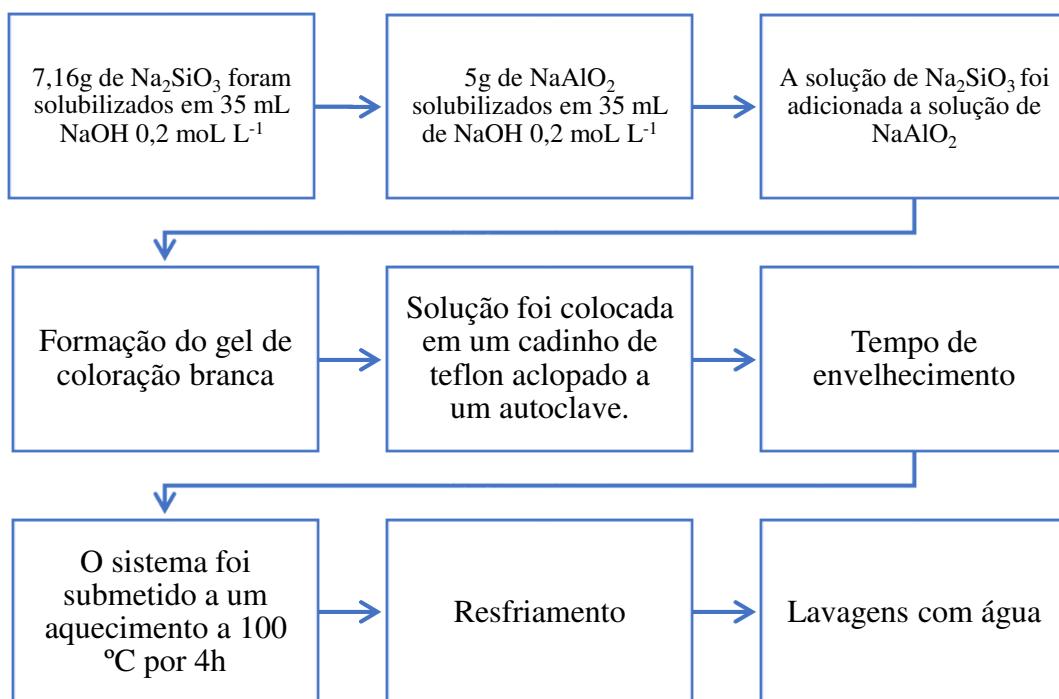


Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Após o envelhecimento, o sistema foi aquecido a 100°C por 4h, com o objetivo de obter a cristalização da zeólita 4A. Após referida como ZE4A. O sistema foi resfriado lentamente e lavado sucessivas vezes com água destilada seguida por processo de centrifugação.

O fluxograma a seguir (Figura 8), apresenta um resumo do procedimento de síntese da ZE4A.

Figura 8 - Procedimento da síntese da ZE4A sintetizada.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

4.4 Caracterização do adsorvente

O adsorvente em estudo foi caracterizado com intuito de obter informações sobre suas propriedades físico-químicas e estruturais, tais como: cristalinidade e identificação de fases utilizando a técnica de difração de raios-X, estabilidade térmica da ZE4A utilizando análise termogravimétrica, determinação dos sítios ativos pela técnica de espectroscopia no infravermelho, averiguação da morfologia ZE4A por microscopia eletrônica de varredura e determinação da quantidade de íons trocáveis por capacidade de troca catiônica.

4.4.1 Difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram obtidas em difratômetro Panalytical modelo XPert Pro MPD com Spinner, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), monocromador e gerador de tensão 40kV e uma corrente elétrica de 45 mA. A varredura 2 θ foi realizada na faixa de 5 a 50° 2 θ . As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC.

4.4.2 Análise termogravimétrica (TG)

A análise foi realizada no Laboratório de Ciências e Tecnologia dos Materiais, Departamento de Física da UFC. Em uma termobalança modelo TGA-60H da marca Shimadzu, com massa de aproximadamente 10mg de amostra sob porta-amostra de alumina, na faixa de temperatura de 25 a 1000°C, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e atmosfera de ar com fluxo de 40 mL min⁻¹.

4.4.3 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho da ZE4A e zeólita 4A comercial, foram obtidos utilizando-se o especlômetro Perkin-elmer, modelo FT-IR SPECTRUM. As análises foram realizadas na região de 400 a 4000 cm⁻¹, utilizando partilhas dispersas em KBr (3% em massa). As medidas foram realizadas no departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

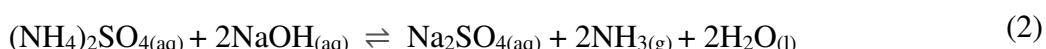
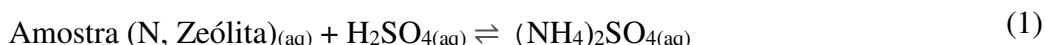
Informações sobre a morfologia da ZE4A foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na Central Analítica na UFC, utilizando equipamento FEG modelo Quanta 450 com EDS/EBSD, e analises com EDX para identificar a proporção relativa Si/Al. A amostra com granulometria de 200 mesh, foi preparada em fita de carbono dupla face sobre suporte de alumínio, sendo metalizada com ouro em atmosfera de argônio sob baixa pressão em equipamento Quorum, modelo Q15DTES.

4.4.5 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A ZE4A foi submetida a um processo de troca catiônica, utilizando íons amônio, conforme descrito por Vidal (7). Para a determinação da CTC do material tomou-se uma massa de 1g de ZE4A e adicionou-se 10 mL de cloreto de amônio 10%, a solução foi mantida sob agitação por 8h. Após a agitação a suspenção ficou em repouso por 16h, em seguida centrifugada por 5 min a 5000 rpm. A fase sólida do sobrenadante foi lavada 5 vezes com água destilada para a remoção do excesso de cloreto de amônio. Logo após, fez-se a suspensão do material contendo amônio com água destilada. O nitrogênio total presente na ZE4A foi quantificado mediante o processo de Kjeldahl.

Este processo é dividido em três etapas principais: a digestão, destilação e titulação. No processo de digestão o nitrogênio presente na ZE4A reduzido a sulfato de

amônia (1). Na etapa de destilação, o nitrogênio presente em solução na forma de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) é transformado em amônia, com adição de hidróxido de sódio (NaOH) e aquecimento (2). O gás formado reage como o ácido bórico, formando borato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$) (3). A etapa final consiste na titulação do borato de amônia com uma solução de ácido sulfúrico padronizado.



Os teores de amônio determinado na solução representam os teores de íons retidos da estrutura da ZE4A. Esses valores foram utilizados para o cálculo da capacidade de troca iônica do material.

4.5 Adsorção em batelada

4.5.1 Estudo do efeito de dosagem

O efeito da concentração de adsorvente na remoção dos íons metálicos foi verificado para diferentes concentrações do material sintetizado, utilizando-se uma solução multielementar de 200 mg L^{-1} em pH 5,0. Para esse estudo, adicionou-se 50 mL da solução multielementar em cada erlenmeyer contendo diferentes quantidades em massa de ZE4A (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8 e 1,0 g) com granulometria de 200 mesh, na qual foram mantidas sob agitação de 250 rpm durante 6h. Em seguida, o material foi filtrado e as soluções residuais foram analisadas para a determinação do percentual de remoção dos íons em estudos. Todos os experimentos foram realizados em duplicas.

4.5.2 Estudo do tempo de contato

O estudo do tempo de contato foi realizado utilizando uma série de erlenmeyers de 125 mL contendo 0,5 g de ZE4A com granulometria de 200 mesh. O material foi colocado em contato com 50 mL de solução iônica multielementar (Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) de 10, 100 e 200 mg L⁻¹ em pH 5,0 sob agitação de 250 rpm. Em intervalos pré-determinados (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 e 180 min) retirou-se alíquotas que foram filtradas e analisadas por espectrometria de absorção atômica. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

4.5.3 Estudo da cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção para os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} foi realizado considerando os dados obtidos no ensaio do tempo de contato. Nesse estudo utilizou-se soluções monoelementares e multielementar de 200 mg L⁻¹ em pH 5, nas quais adicionaram-se 50 mL da solução metálica a uma série de erlenmeyer contendo 0,5 g de ZE4A com granulometria de 200 mesh, tempo de agitação variou no intervalo de 5 a 180 min.

Os dados obtidos experimentalmente foram avaliados usando as equações linearizadas de pseudo-primeira ordem (79), pseudo-segunda ordem (80) e a equação de difusão intrapartícula (81).

A forma linearizada de pseudo-primeira ordem é dada pela equação:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - (\frac{k_1}{2,303})t \quad (5)$$

Onde, Q_e e Q_t são as quantidades de metais adsorvidos (mg g⁻¹) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; $k_1(\text{min}^{-1})$ é a constante de velocidade de adsorção. A validação do modelo foi averiguada pelo gráfico linear de $\log(Q_e - Q_t)$ versus t para a equação de pseudo-primeira ordem.

O modelo linear de pseudo-segunda ordem é representado por:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (6)$$

Onde, k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, Q_e e Q_t (mg g⁻¹) são as quantidades de metais adsorvida no equilíbrio e no tempo t (min),

respectivamente. A validação do modelo foi averiguada pelo gráfico linear de t / Q_t versus t para equação de pseudo-segunda ordem.

O coeficiente de difusão intrapartícula é definido pela equação:

$$Q_t = k_f \times t^{0,5} \quad (7)$$

Onde, K_f (mg g^{-1}) é a constante de difusão intrapartícula, Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de metal adsorvida em um determinado tempo e t (min) é o tempo de agitação. A validação do modelo foi averiguada pelo gráfico linear de Q_t versus $t^{0,5}$ para difusão intrapartícula.

4.5.4 Isoterma de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram obtidas utilizando soluções multielementares e monoelementares, numa faixa de concentração de 10-1000 mg L^{-1} em pH 5. Neste estudo, adicionou-se 50 mL das soluções metálicas em frascos de erlenmeyer contendo 0,5 g de adsorvente. Os frascos foram vedados e mantidos sob agitação por 2h à 250 rpm, até atingir o equilíbrio a temperatura ambiente ($\pm 280^\circ\text{C}$). Logo após, as alíquotas foram filtradas e a concentração residual analisada por espectroscopia de absorção atômica. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas. Os resultados obtidos experimentalmente foram avaliados utilizando as equações não linearizadas do modelo de Langmuir (82), Freundlich (83) e Sips (84).

A forma não linear do modelo teórico da isoterma de Langmuir é dada pela equação:

$$Q_e = \frac{Q_{max} k_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

Onde, Q_e (mg g^{-1}) é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio, k_L (L mg^{-1}) é a constante de interação adsorvato e adsorvente, Q_{max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção e C_e (mg L^{-1}) é a concentração do adsorvato no equilíbrio.

O modelo não linear da isoterma de Freundlich é definido pela equação:

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Onde, Q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de soluto adsorvido, k_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio em solução e $1/n$ é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície. A adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (85).

A equação não linearizada da isoterma de Sips é determinada pela seguinte equação:

$$Q_e = \frac{Q_{maxS}(k_S C_e)^{1/n}}{1 + (k_S C_e)^{1/n}} \quad (10)$$

Onde, Q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de soluto adsorvido, k_s (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de Sips, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio em solução e n_s representa o grau de heterogeneidade do sistema, podendo variar de 0 a 1. Se $n = 1$ significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir e, $n < 1$ representa aumento da heterogeneidade.

4.5.5 Seletividade do adsorvente

A fim de verificar a seletividade da ZE4A na adsorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , em sistemas de isotermas binários e ternários, calculou-se a seletividade dos íons em pares no processo de adsorção. Para cada par de metais A/B, a razão de seletividade (S) é calculada pela equação (86):

$$S = \frac{Q_A}{Q_B} \quad (11)$$

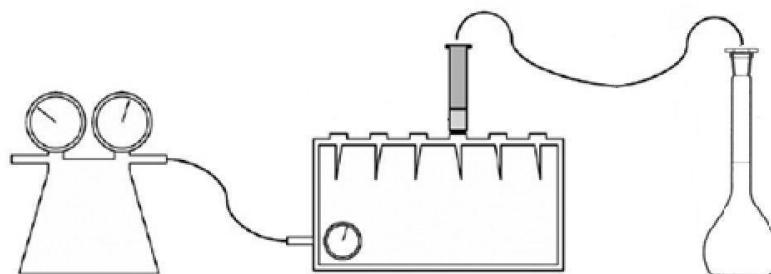
Onde, Q_A e Q_B representam a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) no equilíbrio de cada metal.

Quanto maior o valor de S, maior será a preferência de adsorção do metal A no adsorvente. Valores de S=1 indica preferência de adsorção similar para os dois metais (A e B). Em valores de S<1, é sugerida maior seletividade de adsorção para o metal B (87).

4.6 Estudo de pré-concentração

O sistema de pré-concentração é composto por uma bomba de vácuo, um sistema de manifold (marca CAUTION), com uma mini-colunas de Teflon® acoplada em um de seus canais, como mostra a Figura 9.

Figura 9 - Esquema do sistema de pré-concentração em fase sólida



Fonte: Adaptado de SODRÉ *et al.*, (88).

Inicialmente, a fim de condicionar o material adsorvente e regular à vazão desejada, 50 mL da solução tampão de acetato (pH =5) foi percolada pela a mini-coluna contendo 250 mg de ZE4A, para ativação dos sítios do material. Em seguida, pela mesma coluna, percolou-se a solução contendo os íons de interesse. Em última etapa, utilizou-se um eluente adequado para dessorção dos metais pré-concentrados.

4.6.1 Escolha do eluente

A escolha do eluente foi realizada mediante aos testes preliminares utilizando 20 mL de diferentes soluções, tais como: EDTA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), HNO_3 ($0,0001 \text{ mol L}^{-1}$), HNO_3 (2 mol L^{-1}) e CH_3COOH (2 mol L^{-1}).

4.6.2 Influência da concentração inicial da amostra

Com intuito de verificar a eficiência da pré-concentração, utilizou-se três concentrações diferentes ($50 \mu\text{g L}^{-1}$, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e $300 \mu\text{g L}^{-1}$). Foram percolados através da mini-coluna soluções sintéticas multielementar dos íons em estudo, em volumes variados de

50-1000 mL. Em seguida, os analitos foram dissolvidos utilizando um eluente adequado e determinado por espectroscopia de absorção atômica.

4.6.3 Influência do volume da amostra

O volume da amostra é um dos parâmetros mais importantes para a obtenção de um elevado fator de pré-concentração. Diante disto, foi estudada a percolação de 50-1000 mL de solução metálica multielementar através da mini-coluna. Após cada volume percolado, os analitos foram dessorvidos utilizando um eluente adequado e determinado por espectroscopia de absorção atômica.

4.6.4 Influência da taxa de fluxo da mostra

O monitoramento da taxa de fluxo da amostra é um parâmetro essencial para verificar a eficiência da pré-concentração dos íons metálicos e na determinação do volume da amostra a ser utilizado. Com isso, as taxas de fluxo testadas neste estudo foi entre 1-2 e 5-6 mL min⁻¹, na qual foi controlada manualmente pela pressão da bomba de vácuo e pela torneira da coluna de pré-concentração.

4.7 Determinação dos íons metálicos

Para a determinação da concentração dos íons metálicos utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) modelo VARIAN 24ZOFs.

Os comprimentos de onda de ressonância de cada metal, a faixa típica linear e o tipo de chama utilizada no equipamento, informações fornecidas pelo manual do equipamento, são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições operacionais do FAAS para a determinação dos íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa típica linear (mg L ⁻¹)	Tipo de Chama
Cu ²⁺	324,7	0,03-10	AA*
Ni ²⁺	232,0	0,1-20	AA*
Zn ²⁺	213,9	0,01-2	AA*

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

AA* - Chama do tipo ar/acetileno

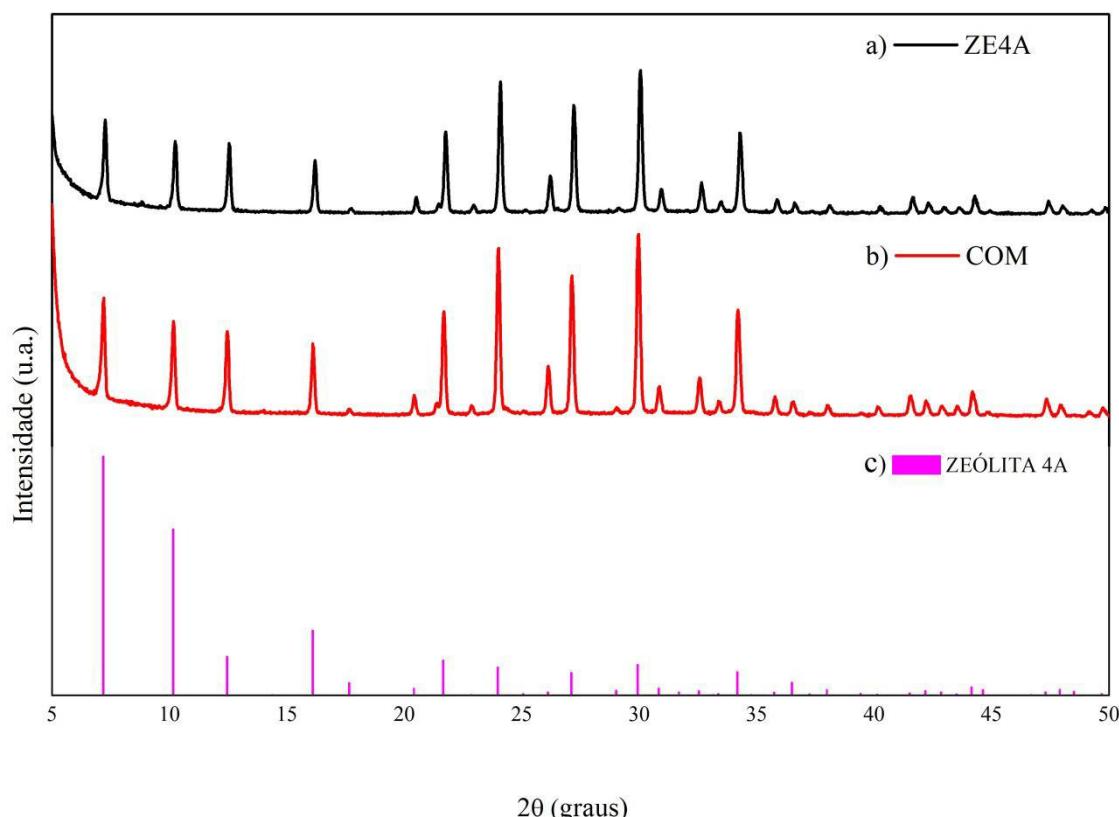
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Zeólita 4A

5.1.1 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X do material sintetizado (ZE4A) é mostrado na Figura 10a, juntamente com o difratograma da zeólita 4A comercial, Figura 10b.

Figura 10 - Difratograma de raios-X para a) Zeólita 4A sintetizada (ZE4A), b) Zeólita 4A comercial (COM) e c) Padrão da zeólita 4A.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

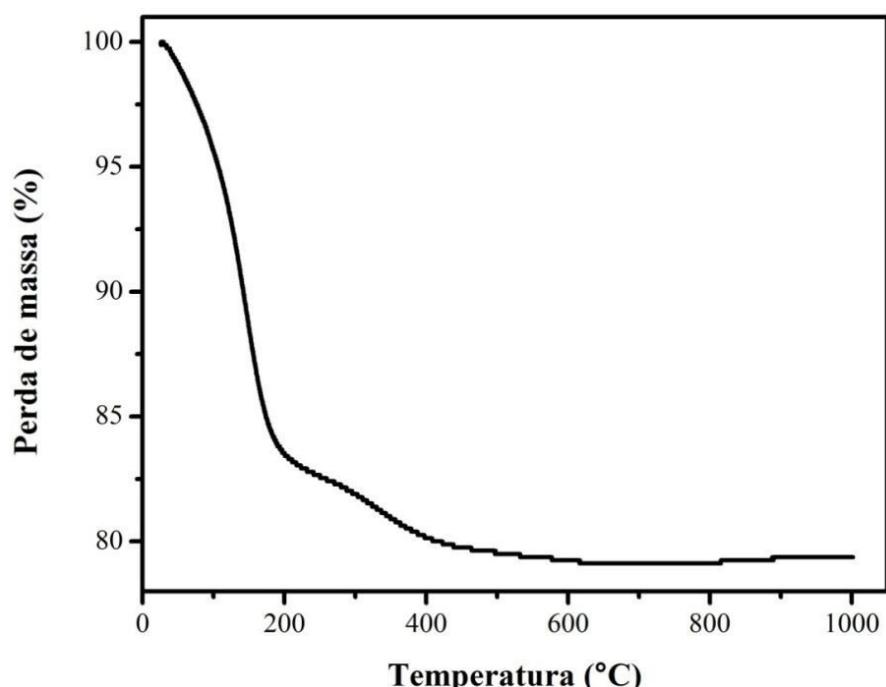
O difratograma da amostra sintetizada (Figura 10a) pelo método hidrotérmico indica a formação da zeólita 4A, dada a concordância entre as localizações e as intensidades relativas dos picos observados com os picos do padrão (Figura 10c). A zeólita 4A foi identificada como uma única fase cristalina, livre de impurezas, como mostra a identificação dos picos utilizando a base de dados ICDD 00-043-0142.

Além disso, verificou-se que a amostra ZE4A apresentou grande semelhança com a zeólita 4A comercial e apresentou picos de difração nos ângulos 2Θ de 7,24°; 10,25°; 12,53°; 16,18°; 21,71°; 24,14°; 27,24°; 30,08° e 34,30° (89).

5.1.2 Análise termogravimétrica

Na etapa final do processo de síntese, a ZE4A foi submetida a um processo de secagem em estufa a 80°C, por aproximadamente 24h. Após, realizou-se uma análise termogravimétrica do adsorvente em estudo, com intuito de verificar sua estabilidade térmica (Figura 11).

Figura 11 - Análise termogravimétrica da ZE4A, em atmosfera de ar sintético e uma razão de aquecimento de $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

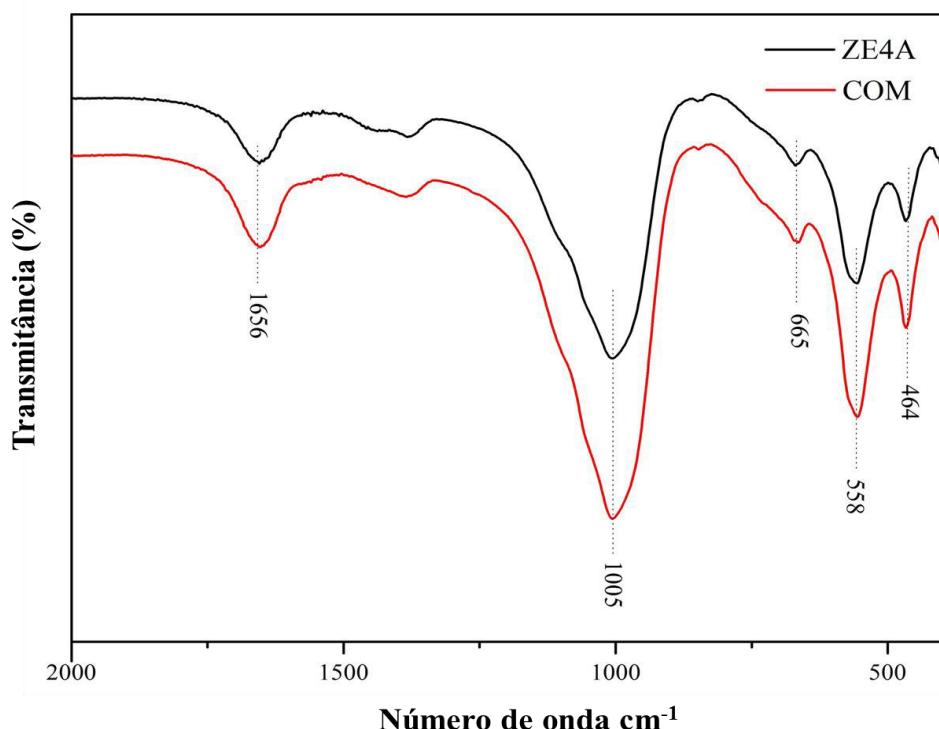
A Figura 11 revela que a ZE4A perde massa (significativa) até aproximadamente 400°C, onde é possível observar a existência de dois eventos termodegradativos. Ambos os eventos estão associados à eliminação de água, mas a diferença de temperatura entre eles sugere que a interação da água com a estrutura da ZE4A dá-se de maneira não uniforme. A variação de massa foi de 20% que está associada à água eliminada dos poros do material. Esse resultado está de acordo com valor teórico que é de 22%, calculado a partir fórmula

química da célula unitária da zeólita 4A ($\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$), e também com os valores encontrados na literatura (65).

5.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 12 ilustra o espectro de infravermelho da ZE4A juntamente com a do material comercial, a qual verifica a presença de bandas características da zeólita 4A.

Figura 12 - Espectros do infravermelho para a ZE4A e para zeólita comercial.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

A banda presente em 464 cm^{-1} é atribuída à vibração interna de deformação da ligação T-O (Si, Al)-O, que compõe um anel duplo de quatro membros (D4-R). Em 558 cm^{-1} , uma banda referente às vibrações externas do D4-R, também foi verificada. A banda em 665 cm^{-1} é atribuída às vibrações internas de estiramento simétrico das ligações T(Si, Al)-O. Já a banda presente em 1005 cm^{-1} é atribuída às vibrações internas do estiramento assimétrico das ligações T(Si, Al)-O e em 1656 cm^{-1} apresenta-se uma banda referente à deformação angular do grupo hidroxila.

Na Tabela 4 mostra um resumo das absorções no infravermelho da ZE4A e comercial em comparação com a literatura.

Tabela 4- Comparações e atribuições das bandas observadas no infravermelho.

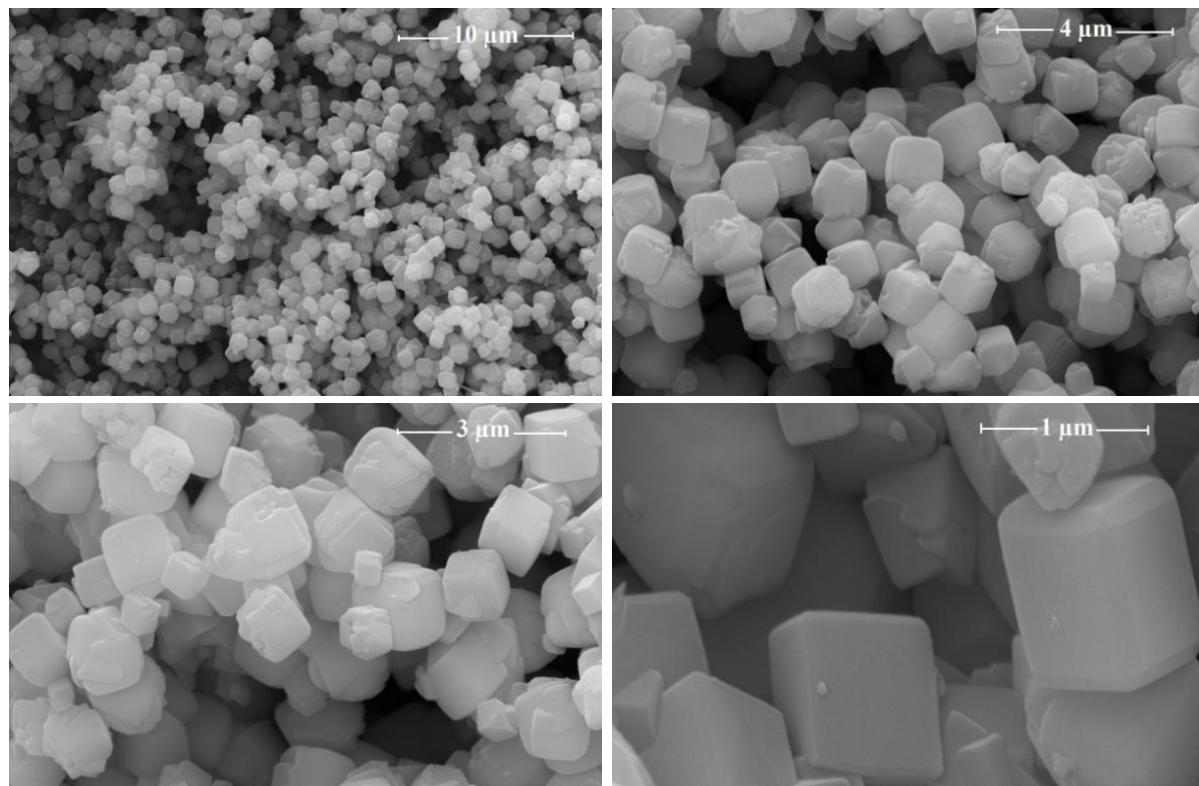
ZE4A (cm ⁻¹)	Zeólita 4A Comercial (cm ⁻¹)	(90) (cm ⁻¹)	(91) (cm ⁻¹)	Atribuições
464	464	464	467	D4-R (interno)
558	558	554	557	D4-R (externo)
665	665	664	671	ν_s T (Al, Si)-O
1005	1005	1002	1001	ν_{TASS} (Al, Si)-O
1656	1656	1653	1655	δ (O-H) da água

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 13 apresenta as micrografias da ZE4A em diferentes regiões e com diferentes ampliações.

Figura 13 - Micrografia da ZE4A com diferentes magnitudes.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

As micrografias (Figura 13) mostram que a ZE4A apresenta uniformidade no tamanho de partícula, observando nitidamente a presença de partículas com simetria cúbica com tamanho aproximado de 1 μ m. Nas micrografias com maiores ampliações observa-se que os grãos formados apresentaram faces lisas, com alguns intercrescimentos de cristais cúbicos.

A

Tabela 5 exibe os dados de EDX (Energia Dispersiva de Raios-X) que apresenta uma estimativa da composição química da ZE4A.

Tabela 5 - Análise da composição química da ZE4A por energia dispersiva de raios-X

Elemento	Massa%	Mol%
O	79,62	86,17
Na	8,11	6,09
Si	5,65	3,48
Al	6,61	4,24
Total	100	100

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

De acordo com os resultados, foi possível estabelecer uma razão Si/Al em moles de aproximadamente 0,82. Indicando que a quantidade de Alumínio na estrutura da ZE4A é maior que a quantidade de silício. No estudo de Keerthana (92), ao sintetizar e caracterizar a zeólita 4A, verificou uma razão de Si/Al de 0,73 próxima do observado neste estudo, também utilizando o EDX. Em contrapartida, Hui *et al.*, (93), verificou uma razão Si/Al em moles de 1,32 em zeólita 4A sintetizada a partir de cinzas de carvão voláteis. Oliveira *et al.*, (94), relata que zeólitas que apresentam baixa relação de Si/Al apresentam maior capacidade de troca iônica, devido possuir na estrutura uma quantidade de cargas negativas relativamente elevada. Em geral, a razão Si/Al influência diretamente no processo de troca catiônica da ZE4A, um vez que para cada Si que é substituído por um Al, gera-se uma cagar negativa que é compensada pelo íon sódio (Na^+) (95).

5.1.5 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca (CTC) é um parâmetro importante a ser determinado para aplicação de materiais nos processos de adsorção de metais pesados, uma vez que a quantidade removida e a eficiência de remoção dependem diretamente do número de cargas negativas ou CTC do aluminossilicato (22) (95).

Desta forma, a CTC foi realizada a fim de verificar a quantidade de íons presente na ZE4A, particularmente cátions, podem ser trocados ou adsorvidos. Com isso, verificou-se que parte dos íons sódios (Na^+) presentes na massa de 1g da ZE4A ($\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) foram substituídos por íons amônios (NH_4^+). Essa incorporação correspondeu a 34 mg de NH_4^+ , sendo equivalente a 188 meq 100g^{-1} de material sintetizado. O resultado obtido é convergente com a literatura, pois de acordo com Aguiar e Novaes (22), a CTC nos aluminossilicato (Caulinita, Haloisita $2\text{H}_2\text{O}$, Haloisita $4\text{H}_2\text{O}$, Ilita, Clorita, Sepiolita-atapulgita, Esmectita, Montmorilonita e Vermiculita) apresenta valores entre 2 a 200meq 100g^{-1} .

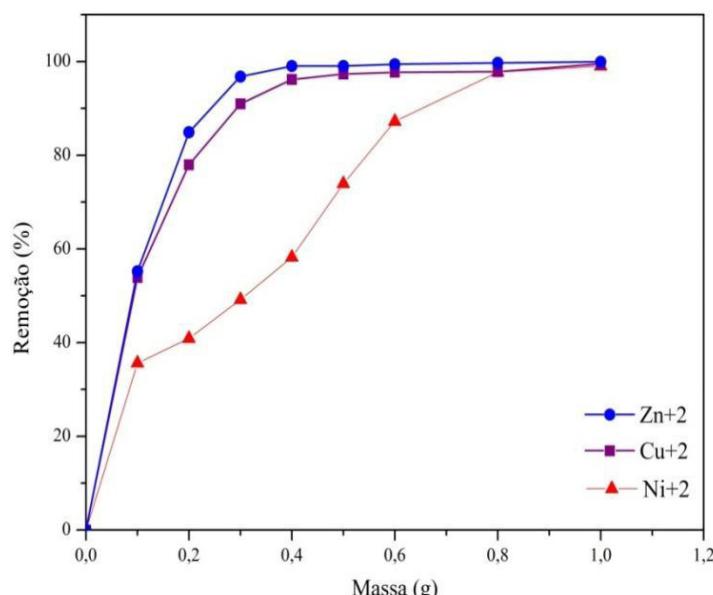
A CTC obtida corresponde a 34% do valor teórico (547meq 100g^{-1}), calculado com base na fórmula molecular da zeólita 4A. Loiola (65) destaca que a presença de água adsorvida no material de trabalho geralmente é muito maior do que o apresentado na literatura, indicando que a capacidade de troca catiônica é na realidade maior do que o encontrado.

5.2 Adsorção em batelada

5.2.1 Estudo do efeito de dosagem

Para determinar a quantidade mínima de adsorvente necessária para a máxima remoção dos íons metálicos, realizou-se o estudo dosagem do adsorvente (Figura 14).

Figura 14 - Percentagem de remoção dos íons metálicos utilizando diferentes massas de adsorventes com granulometria de 200 mesh, concentração multielementar de 200 mg L^{-1} em pH 5 e tempo de contato 6h.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Nesse estudo, verificou-se que os percentuais de remoção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} foram de 80% (0,2 g de adsorvente) para aproximadamente 99% com o uso de 0,5 g da massa de adsorvente, permanecendo constante. Em contrapartida, para o íon Ni^{2+} o percentual de remoção continuou crescendo até 0,8 g, onde permaneceu constante. A literatura relata que o aumento da remoção desses íons metálicos em função do aumento da massa, ocorre devido ao aumento proporcional de sítios ativos do material (96).

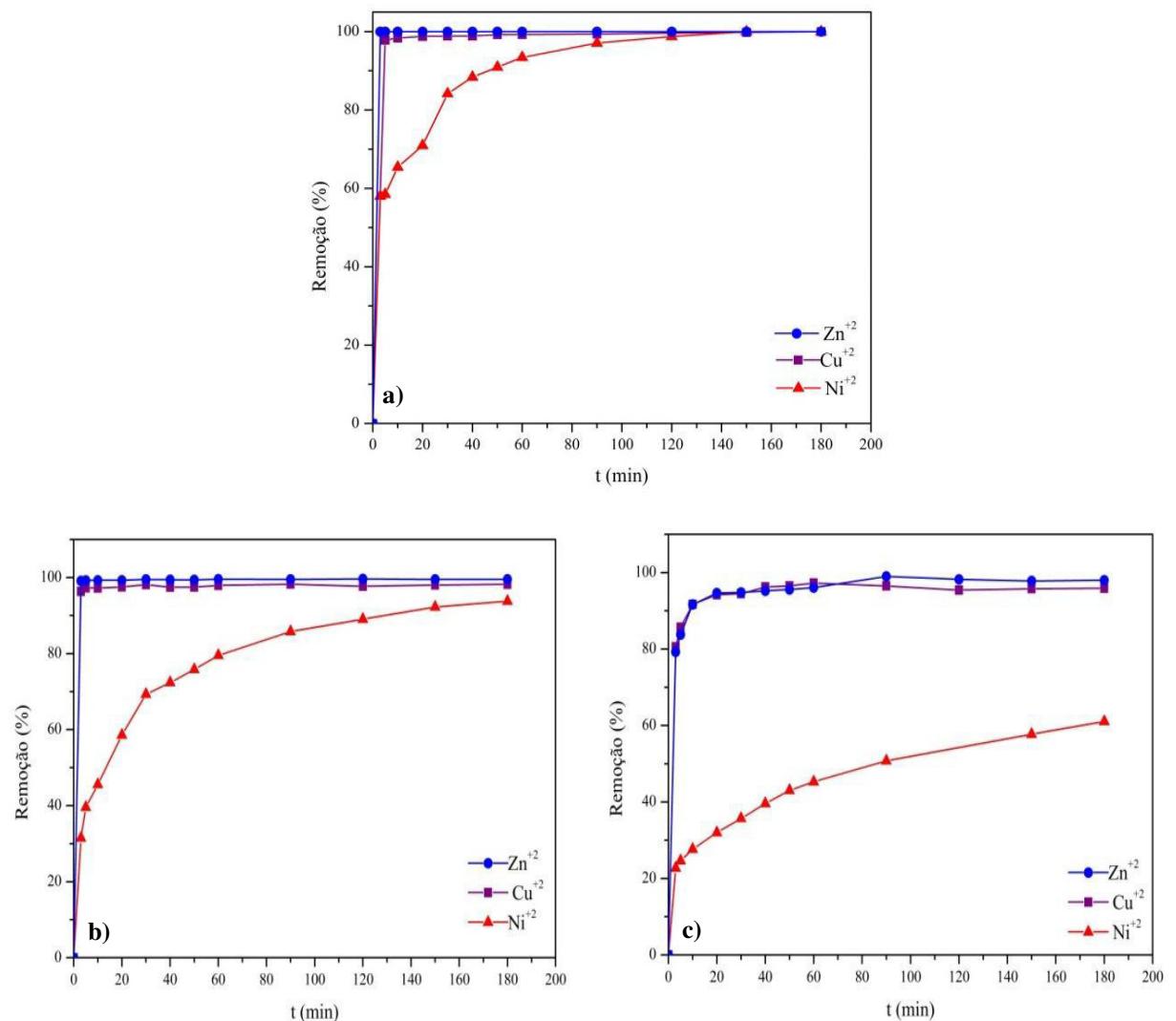
Desta forma, como a maioria dos metais estudados obteve-se uma remoção de aproximadamente 100% utilizando uma dosagem de 0,5 g de adsorvente, esta quantidade foi escolhida para os estudos de adsorção em batelada.

5.2.2 Estudo do tempo de contato

A Figura 15 apresenta os perfis de remoção para os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , utilizando solução multielementar de 10, 100 e 200 mg L^{-1} , em função do tempo de contato entre o adsorvente-adsorvato.

Figura 15 - Remoção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em função do tempo, utilizando soluções em diferentes concentrações. a) solução multielementar de 10 mg L^{-1} , b) solução

multielementar de 100 mg L^{-1} e c) solução multielementar de 200 mg L^{-1} . Granulometria de 200 mesh, pH 5 e 0,5 g de ZE4A.



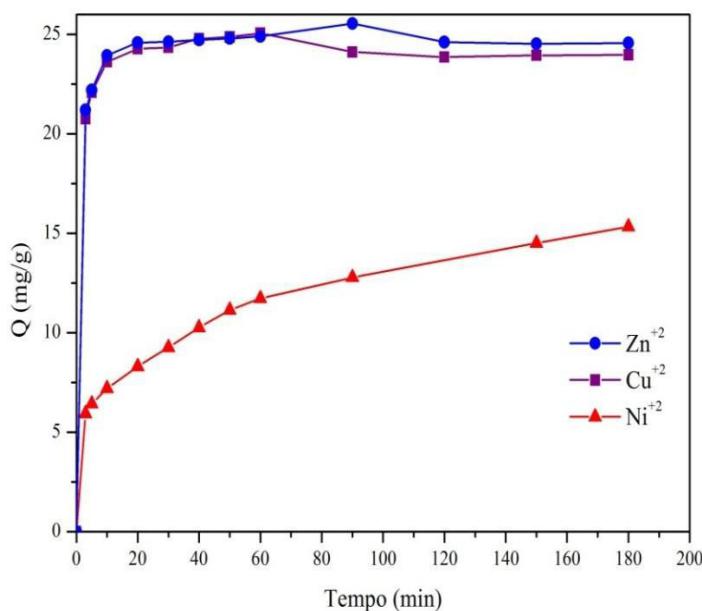
Fonte: Elaborado pela autora (2016).

De acordo com a Figura 15a, verificou-se nos primeiros 10 min um percentual de remoção de 100% para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} e de aproximadamente 65% para o íon Ni^{2+} , sendo que este último íon exibiu uma remoção de 100% no tempo de 120 min. Analisando a Figura 12b e a Figura 12c observou-se que este percentual, para o mesmo instante de tempo, diminuiu com o aumento da concentração. Utilizando a concentração de 100 mg L^{-1} , para Cu^{2+} e Zn^{2+} , um percentual de remoção de aproximadamente 99% foi obtido, ao passo que para Ni^{2+} foi de 40%. Na concentração de 200 mg L^{-1} o percentual remoção para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} foi de aproximadamente 91% e de 27% para os íons Ni^{2+} . A literatura reporta que a diminuição do percentual de remoção pode ser afetada pela quantidade de íons

presentes em solução. Sugerindo que ao utilizar solução de menor concentração a quantidade de íons não é suficiente para ocupar todos os sítios disponíveis no material. Por outro lado, com o aumento da concentração (200mg L^{-1}) sugere-se que o número de íons metálicos torna-se maior que o número de sítios, ocorrendo assim à saturação do material [43, 44, 45].

Após analisar os resultados, o tempo de 120 min foi o escolhido para o teste de isoterma de adsorção, uma vez que neste tempo verificou-se equilíbrio de adsorção para todos os íons em estudos, em diferentes concentrações, exceto para o Ni^{2+} na concentração de 200 mg L^{-1} . Como na concentração de 200 mg L^{-1} observou-se a saturação da ZE4A, esta concentração foi a selecionada para avaliar a capacidade de adsorção dos íons investigados em função do tempo (Figura 16).

Figura 16 - Capacidade de adsorção dos íons metálicos em função do tempo, utilizando uma solução multielementar de 200 mg L^{-1} , granulometria de 200 mesh, pH 5 e 0,5g de ZE4A.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

De acordo com a Figura 16, observou-se que a adsorção para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} atinge o equilíbrio nos primeiros 20 min. Em relação ao íon Ni^{2+} , verificou-se que o tempo de 180 min não é suficiente para a máxima adsorção desse íon. Logo, é possível notar que a ZE4A apresenta maior afinidade pelos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} do que para o íon Ni^{2+} . Essa afinidade por esses dois íons também foi observada no estudo de Barakat (100), no qual ele investigou a remoção de íons metálicos utilizando como adsorvente a zeólita 4A.

Esse fato pode ser explicado através da estrutura microporosa da ZE4A, tamanho dos íons metálicos em solução, natureza e distribuição dos grupos ativos no adsorvente e as interações existentes entre os íons metálicos e a ZE4A. Levando em consideração o tamanho dos íons em estudo, é reportado na literatura que geralmente para cátions de mesma valência a seletividade aumenta com o aumento do raio iônico em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior o volume do íon mais fraco será seu campo elétrico de hidratação na solução e, consequentemente, menor a hidratação (22).

A Tabela 6 apresenta o raio iônico dos íons metálicos em estudo, juntamente com seus raios de hidratação e as energias de hidratação.

Tabela 6 - Raio iônico, raio de hidratação e energia de hidratação dos íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺.

Íons metálicos	Raio iônico (93)	Raio de hidratação (93)	Energia de hidratação (93)
Zn ⁺²	0,83 Å	4,30 Å	-484,6 Kcal g ⁻¹
Cu ⁺²	0,82 Å	4,19 Å	-498,7 Kcal g ⁻¹
Ni ⁺²	0,72 Å	4,04 Å	-494,2 Kcal g ⁻¹

Analisando tamanho da esfera de hidratação, por apresentar menor raio iônico, o íon Ni²⁺ pode ser o único dentre íons em estudo a difundir para o interior dos poros da ZE4A, levando mais tempo para que o equilíbrio de adsorção seja atingido. Já os íons Cu²⁺ e Zn²⁺, por apresentarem maior raio iônico e maior esfera de coordenação em relação ao Ni²⁺, é sugerindo que este íon adsorva apenas na superfície do material, atingindo o equilíbrio rapidamente. A transferência de massa na superfície do material ocorre em alguns minutos, diferentemente do processo de difusão que leva horas para ser realizado, devido a estrutura interna do adsorvente altamente desenvolvida, com uma complexa estrutura reticular de poros e canais revestindo por completo a partícula (101).

Com relação a hidratação desses cátions, a literatura reporta que a interação deste íons com os sítios de troca situados no interior dos poros da zeólita pode ocorrer mediante a remoção de parte das moléculas de água que compõem a sua estrutura (102). Segundo Albuquerque (103), essa remoção ocorre se o campo de força próximo do sítio de adsorção for forte o suficiente para sobrepujar a energia de hidratação, com isso, os íons podem ser parcialmente ou totalmente desidratados, e nesse caso o fator determinante na afinidade entre

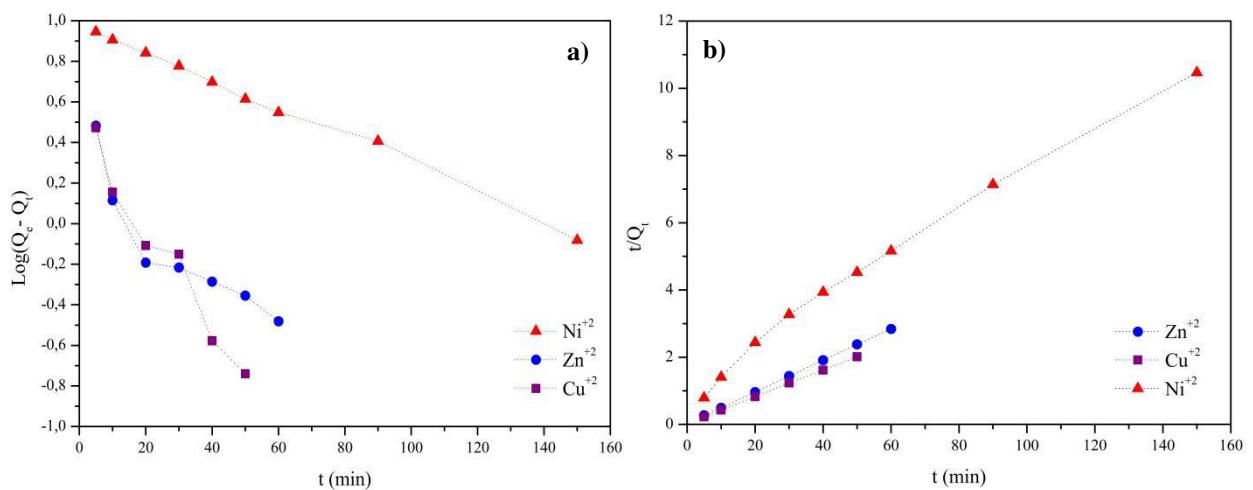
íons e a superfícies dos adsorventes provavelmente passa a ser o raio iônico ao invés do raio hidratado.

5.2.3 Cinética de adsorção

Para sugerir o principal mecanismo envolvido na adsorção dos íons estudados na ZE4A, foram aplicados os modelos cinéticos mais usais na literatura: equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

A Figura 17 apresenta o perfil cinético dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aplicados aos valores experimentais obtidos.

Figura 17 - Modelo cinético adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} . a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem. Concentração multielementar de 200 mg L^{-1} ; $0,5 \text{ g}$ de ZE4A; granulometria de 200 mesh e pH 5,0.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

De acordo com os perfis apresentados na figura acima (Figura 17) e os valores mostrados na Tabela 7, é possível verificar qual modelo cinético apresenta melhor concordância com os dados experimentais.

Tabela 7 - Parâmetro de cinética de adsorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} na ZE4A, solução multielementar de 200 mg L⁻¹.

		Cu^{+2}	Ni^{+2}	Zn^{+2}
	C_0	257,630	248,172	219,819
	Q_{exp}	25,053	15,157	21,449
	Q_{cal}	3,118	8,135	2,028
Pseudo-primeira	k_1	0,058	0,016	0,033
ordem	R^2	0,955	0,995	0,805
	SQE	$2,1 \times 10^3$	$6,1 \times 10^2$	$1,8 \times 10^3$
	Q_{cal}	25,050	15,408	21,448
Pseudo-segunda	k_2	0,053	0,004	0,070
ordem	R^2	0,999	0,988	0,984
	SQE	$1,2 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^1$	$2,3 \times 10^{-1}$
Difusão	k_f	0,512	0,831	0,395
intrapartícula	R^2	0,841	0,983	0,702

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Diante disso, pode-se verificar que os valores experimentais de capacidade de adsorção (Q_{exp}) desviaram muito dos valores teóricos (Q_{calc}) para todos os metais, empregando o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, mesmo em um curto período de tempo. Alguns autores da literatura reportam que para esse tipo de modelo geralmente é satisfatório para tempos entre 20 e 30 min no processo de adsorção (49)(50)(52). Em virtude dessa dispersão, a soma do quadrado de erro (SQE) apresentou valores elevados, e os coeficientes de correlação linear (R^2) não apresentaram uma boa correlação entre os resultados. Logo, não se verificou um ajuste dos dados obtidos ao modelo de pseudo-primeira ordem.

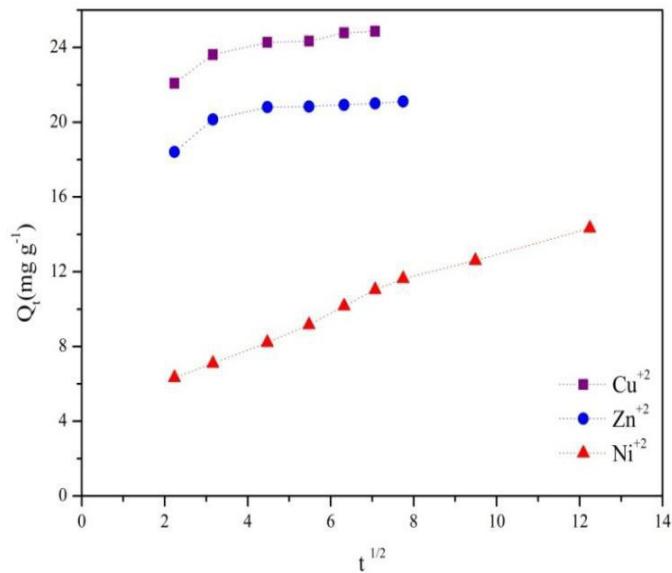
Para o modelo de pseudo-segunda ordem, ficou evidente que os valores Q_{exp} apresentaram concordância com os de Q_{calc} , sendo confirmados pela a soma quadrada dos erros que apresentaram valores pequenos e valores de R^2 próximos de 1. Desta forma, a cinética de adsorção, utilizando a ZE4A para a concentração de 200 mg L⁻¹ dos íons metálicos, ajustou-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. Logo, baseados nos estudos Melo et al.(104), Yakout (105) e Awwad (106), pressupõe-se que a etapa limitante da velocidade de adsorção envolve interações químicas ou quimissorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+}

e Zn^{2+} com a ZE4A. Esse comportamento cinético também foi semelhante nos estudos Sharifipour *et al.* (107) na remoção dos íons Pb^{2+} com clinoptilolita, He *et al.* (108) na remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Mn^{2+} com sodalita e Fungaro e Izidoro (109) na remoção dos íons Cd^{2+} com a zeólita NaP₁ para soluções aquosas. Shavandi *et al.* (110) utilizou a clinoptilolita para a remoção de íons Fe^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} em efluentes.

Com relação à velocidade de adsorção, analisou-se as constantes de velocidade (k) fornecida pelos modelos estudados. Estas constantes descrevem que do ponto de vista cinético, o adsorvato que exibe maior valor de k será adsorvido mais rapidamente no adsorvente (36). Diante disto, levando em consideração as constantes de velocidade (k) fornecidas pelo modelo de pseudo-segunda ordem, observou-se que dentre os íons estudados o Zn^{2+} apresenta maior velocidade de adsorção, uma vez que exibiu maior valor de k . Em contrapartida, verificou-se que o íon Ni^{2+} apresentou menor velocidade de adsorção, tendo este a menor constante de velocidade.

A Figura 18 apresenta o perfil dos resultados experimentais aplicando os modelos de difusão intrapartícula utilizando uma solução de 200 mg L^{-1} .

Figura 18 - Modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Concentração multielementar de 200 mg L^{-1} ; $0,5\text{ g}$ de ZE4A; granulometria de 200 mesh e pH 5,0.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

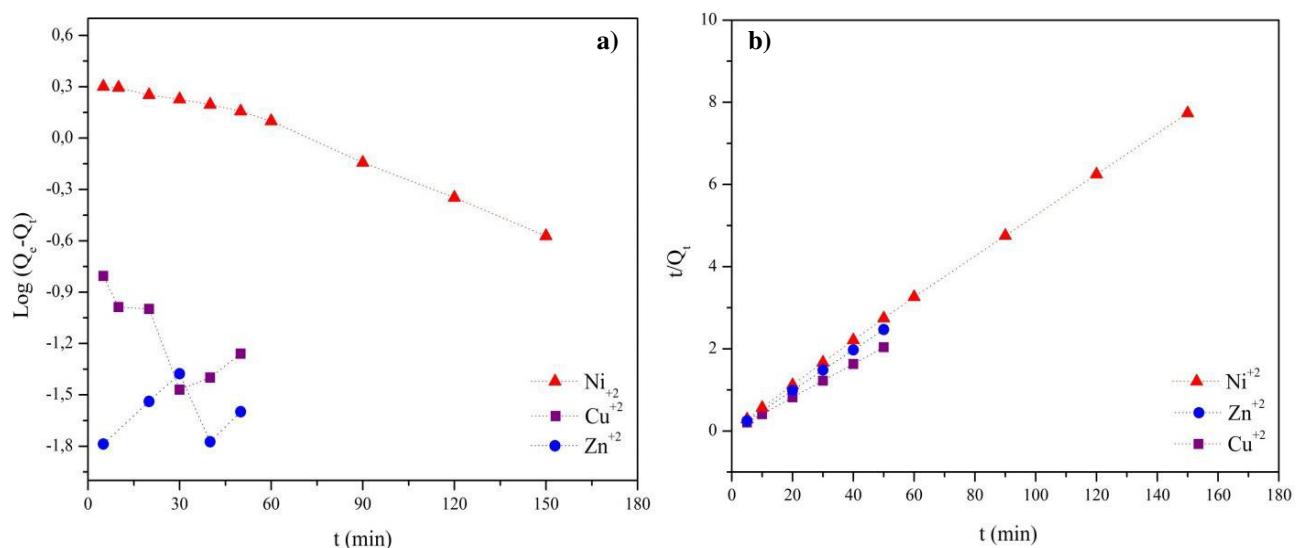
De acordo com o perfil apresentado na Figura 18, observou-se duas etapas distintas no processo de adsorção. A primeira etapa com adsorção instantânea, ou seja,

adsorção na superfície. Já a segunda etapa, a adsorção é gradual e a difusão intrapartícula é a etapa limitante. Outros autores reportam que o mecanismo de adsorção ocorre em três etapas, adsorção instantânea, adsorção intrapartícula e equilíbrio (58)(7).

De acordo com a constante de difusão intrapartícula, notou-se que o íon Ni^{2+} apresentou maior constante de difusão dentre os três metais estudados, indicando que este íon possa, realmente, estar difundindo com maior velocidade para o interior dos poros do adsorvente. Em geral, os mecanismos de difusão intrapartícula podem governar a cinética de adsorção, se as curvas de regressão obtidas exibirem linearidade e passarem pela origem (105). Entretanto, nesse estudo constatou que a difusão intrapartícula não é a etapa que limita a velocidade de adsorção, apesar dos valores R^2 mostrarem uma boa correlação (Tabela 7), a reta não passa pela origem.

Com finalidade de verificar a influência do tipo de sistema na ordem de reação, os modelos cinéticos foram aplicados aos dados obtidos utilizando solução monoelementar de 200 mg L^{-1} , como mostra a Figura 19.

Figura 19 - Modelo cinético adsorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem. Concentração monoelementar de 200 mg L^{-1} ; $0,5 \text{ g}$ de ZE4A; granulometria de 200 mesh e pH 5,0.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Tendo em vista o comportamento dos dados experimentais com aplicação dos modelos cinéticos, é possível observar na Tabela 8 o modelo que melhor descreve o sistema.

Tabela 8 - Parâmetros de cinética de adsorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} na ZE4A, solução monomolecular de 200 mg L⁻¹.

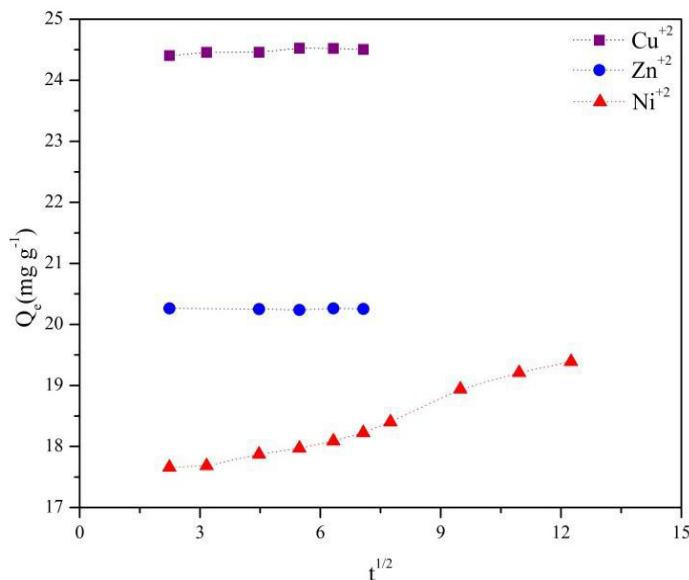
		Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
	C_0	248,40	204,88	204,23
	Q_{exp}	24,560	19,66	20,28
	Q_{cal}	0,1428	2,3572	0,02143
Pseudo-primeira	k_1	0,0273	0,01243	0,0437
ordem	R^2	0,6288	0,9748	0,0359
	SQE	$2,1 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$	$2,1 \times 10^3$
	Q_{cal}	24,56	19,66	20,28
Pseudo-segunda	k_2	1,382	0,023	8,105
ordem	R^2	1,000	0,9995	1,000
	SQE	$8,7 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^1$	$3,0 \times 10^{-2}$
Difusão	k_f	0,020	0,190	0,000
intrapartícula	R^2	0,787	0,9635	0,058

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Por meio dos resultados, notou-se também que os valores de Q_{exp} apresentaram discordância com os valores de Q_{cal} , o que é confirmada pelos elevados valores de SQE e pelo coeficiente de correlação. Indicando assim, que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem não se ajustou aos valores obtidos para nenhum dos íons em estudo. Por outro lado, os dados obtidos ajustaram-se melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, na qual observou-se uma concordância entre o Q_{exp} e o Q_{calc} , menores valores de SQE e R^2 próximos de 1. Desta forma, comprova-se que a ordem da reação permanece inalterada (pseudo-segunda ordem) independente do sistema, monoelementar ou multielementar.

De acordo com as constantes de velocidade, fornecida pelo o modelo de pseudo-segunda, notou-se que a velocidade de adsorção no sistema monoelementar ocorreu mais rapidamente do que no sistema multielementar, isso pode estar relacionado com a disponibilidade dos sítios no sistema monoelementar que é maior do que no sistema multielementar. Além disso, observou-se também que o íon Zn^{2+} , apresentou maior velocidade de adsorção que os demais íons, similar ao observado no sistema anterior, uma vez que apresentou maior valor de k .

Figura 20 - Modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Concentração monoelementar de 200 mg L⁻¹; 0,5 g de ZE4A; granulometria de 200 mesh e pH 5,0.



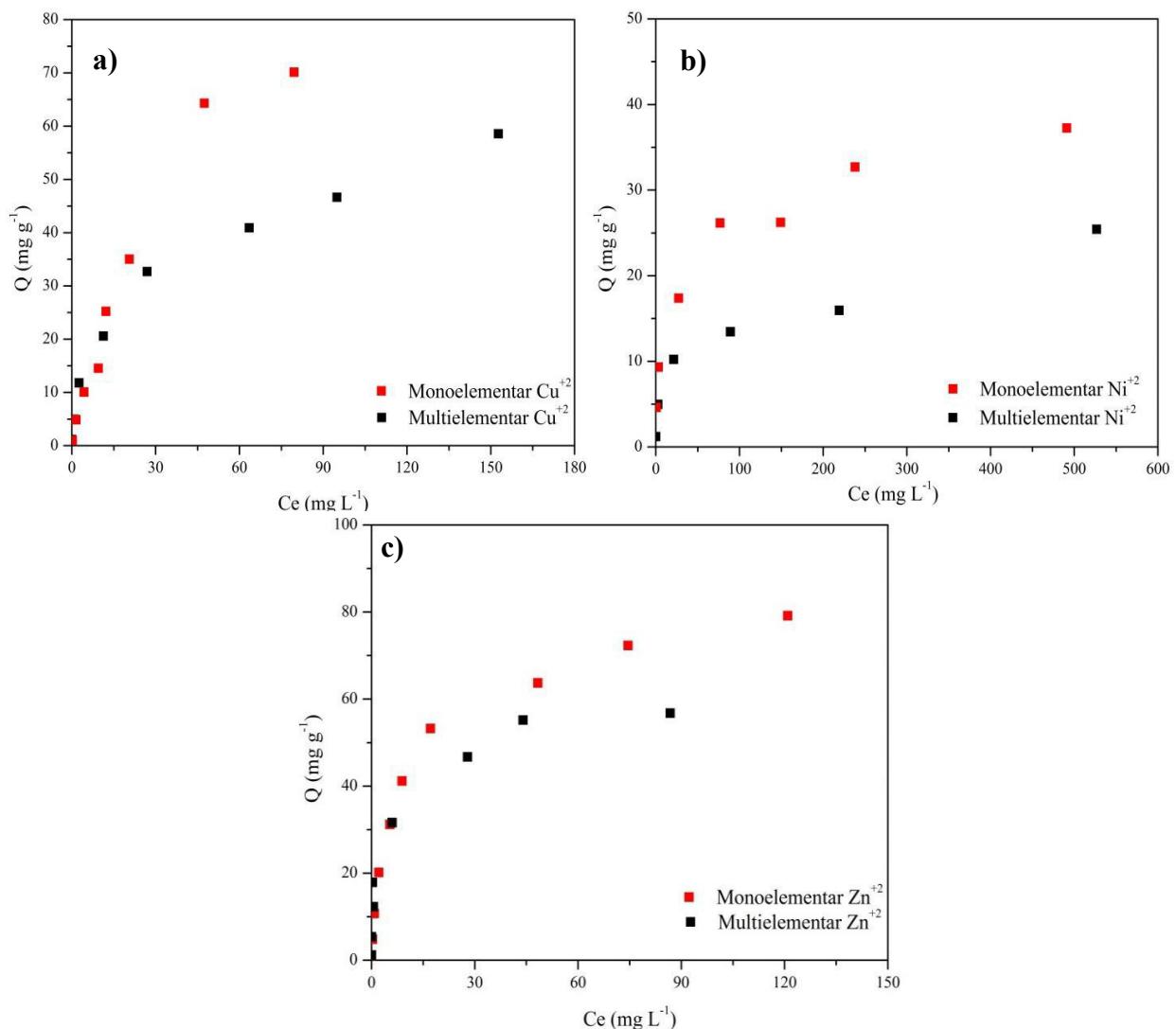
Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Com relação ao modelo de difusão intrapartícula (Figura 20), verificou-se que o valor de R^2 (Tabela 8) apresentou uma melhor correlação apenas para o íon níquel. Além disso, pode-se verificar, que este íon apresentou maior constante de velocidade de difusão, dentre os estudados, sugerido que este íons difunda com maior velocidade para o interior dos poros da ZE4A. Entretanto, sugere-se que a difusão não é a etapa predominante no processo de adsorção, uma vez que, semelhante ao teste anterior, à reta não passa pela origem.

5.2.4 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção são essenciais para descrever as interações entre o adsorvente e o adsorvato em diferentes concentrações de equilíbrio, na qual contribuem para uma melhor avaliação do sistema em estudo. Para esse estudo, foram realizados testes em sistemas monoelementares e multielementares, como mostra a Figura 21.

Figura 21 - Comparação entre isotermas monoelementar e multielementar, utilizando ZE4A. Concentração monoelementar e multielementar de 200 mg L⁻¹; 0,5 g de adsorvente; granulometria de 200 mesh e pH 5,0.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

De acordo com a Figura 21, observa-se que em baixas concentrações os íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ apresentaram capacidade de adsorção em sistema multielementar similar ao sistema monoelementar, a qual indica a presença de sítios de adsorção ainda disponíveis no adsorvente (36). Entretanto, ao aumentar a concentração verificou-se que no sistema monoelementares os íons Cu²⁺ e Ni²⁺ exibiram uma maior capacidade de adsorção quando comparados aos estudos multielementares, o que sugere que os sítios de adsorção antes ocupados por estes íons em sistemas individuais, com a combinação, passam a ser ocupados por outros íons, dentre os investigados, nas faixas de concentrações estudadas (10 a 1000mg L⁻¹). Para o Zn²⁺, tanto no sistema monoelementar como no sistema multielementar,

observou-se praticamente a mesma capacidade de adsorção, sugerindo que os sítios de adsorção presentes no sistema monoelementar apresentam a mesma preferência na adsorção deste íon no sistema multielementar.

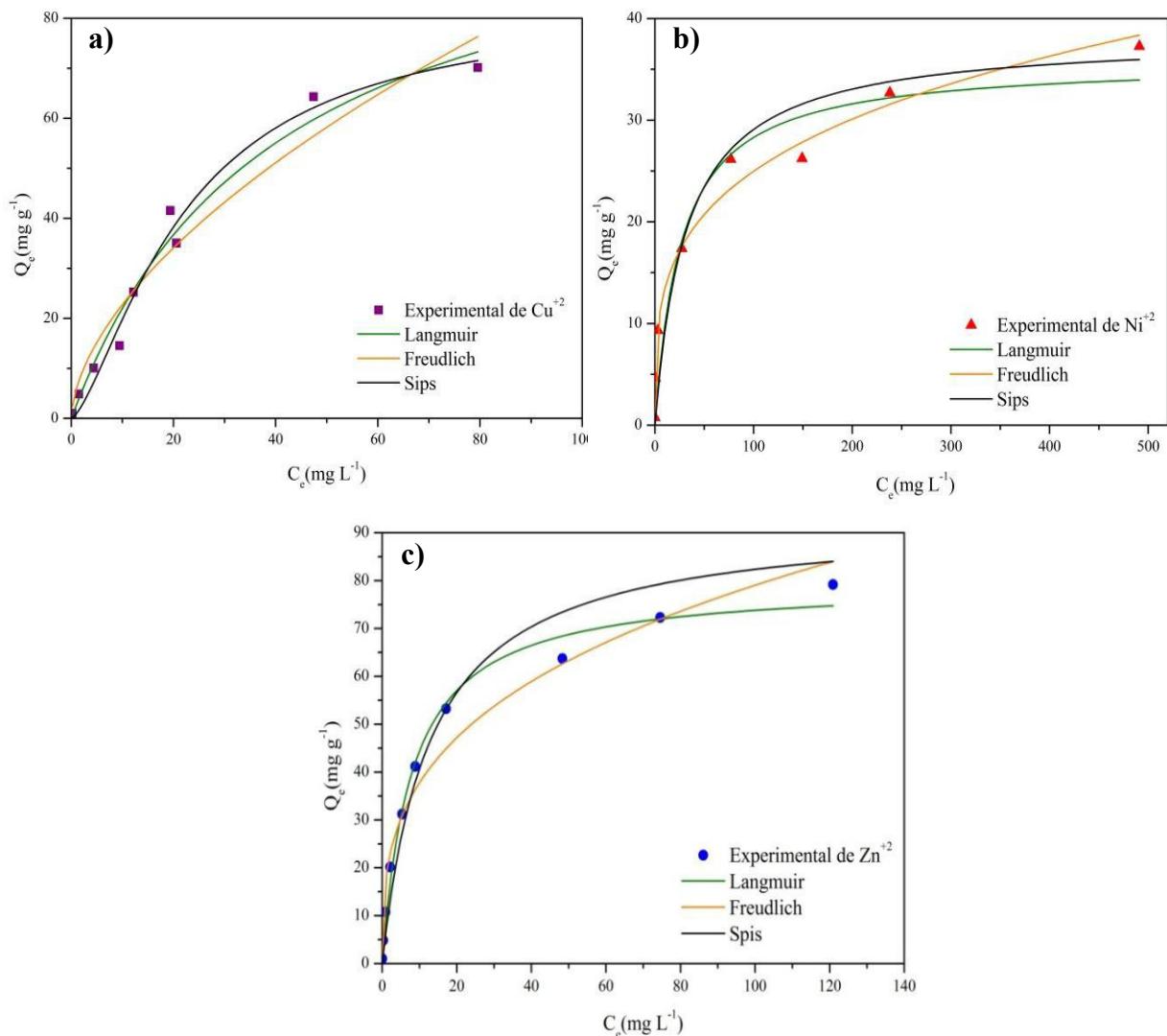
Em geral, verificou-se também que os íons Ni^{2+} , dentre os metais em estudo, apresentaram menor capacidade de adsorção nos três sistema em estudo, sugerindo que a ZE4A apresenta menor preferência de adsorção para estes íons. Babel e Kurniawan (111), em seu estudo utilizando zeólitas naturais observou o mesmo comportamento, onde o material de estudo apresentou maior capacidade de adsorção pelos os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} em relação aos íons Ni^{2+} .

Diante disto, as capacidades de adsorção (mg g^{-1}) em sistema monoelementar e multielementar seguiram a seguinte ordem $\text{Zn}(79,27) > \text{Cu}(70,22) > \text{Ni}(37,43)$ e $\text{Cu}(58,00) > \text{Zn}(56,06) > \text{Ni}(25,46)$, respectivamente.

Após verificar do comportamento experimental nos sistemas monoelementar e multielementar, equações de modelos isotérmicos foram utilizadas para melhor entendimento do processo de adsorção. Estas equações foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de Q vs C_e e por meio dos ajustes calculou-se a capacidade máxima de adsorção (Q_{\max}) e os demais parâmetros (constantes dos modelos) (55).

Com isso, neste estudo, os dados experimentais foram correlacionados com os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips, em sistema monoelementar. A Figura 22 exibe o ajuste destes dados aos modelos proposto e a Tabela 9 apresenta os parâmetros que foram obtidos utilizando a regressão não-linear.

Figura 22 - Isotermas experimentais e teóricas de a) Cu^{2+} , b) Ni^{2+} c) Zn^{2+} em ZE4A, sistema monoelementar.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

De acordo com comportamento dos dados apresentados na Figura 22, pode-se verificar que os íons em estudos ajustaram-se a modelos isotérmicos diferentes, conclusões estas realizadas com base nos valores da função de erro e valores de R^2 . Os íons Cu^{2+} adequaram-se melhor ao modelo de Sips, sugerindo um aumento da heterogeneidade da superfície do material (36). Os dados experimentais de Ni^{2+} ajustaram-se melhor ao modelo de isoterma de Freundlich, sugerindo a presença de vários tipos de sítios de adsorção, os quais apresentam diferentes energias adsortivas (110)(111)(112). Os valores de Zn^{2+} foram melhores representados pelo modelo de Langmuir, na qual sugere uma adsorção homogênea na superfície da ZE4A, uma vez que os sítios de adsorção possuem a mesma energia (113). Este comportamento é confirmado pelos valores apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção dos íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ na ZE4A, sistema monoelementar.

		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
	Q _{exp}	70,140	37,260	79,170
Langmuir	Q _{max}	110,126±12,214	35,777±3,135	79,642±2,440
	K _L	0,025±0,005	0,037±0,016	0,126±0,014
	R ²	0,974	0,929	0,988
	SQE	112,336	76,285	71,904
	HYBRD	4,752	8,3537	4,19405
Freundlich	n _F	1,714±0,203	3,710±0,302	3,121±0,289
	K _F	5,942±1,556	7,219±0,835	18,072±2,133
	R ²	0,945	0,984	0,967
	SQE	246,266	16,835	216,561
	HYBRD	11,7122	1,82577	17,5396
Sips	Q _{maxS}	82,797±0,010	38,282±6,554	92,903±12,251
	n _S	0,690±0,138	1,000±0,462	1,000±0,261
	K _S	0,045±0,010	0,032±0,017	0,078±0,030
	R ²	0,979	0,906	0,952
	SQE	78,611	84,019	277,251
	HYBRD	6,0316	8,35377	4,19405

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

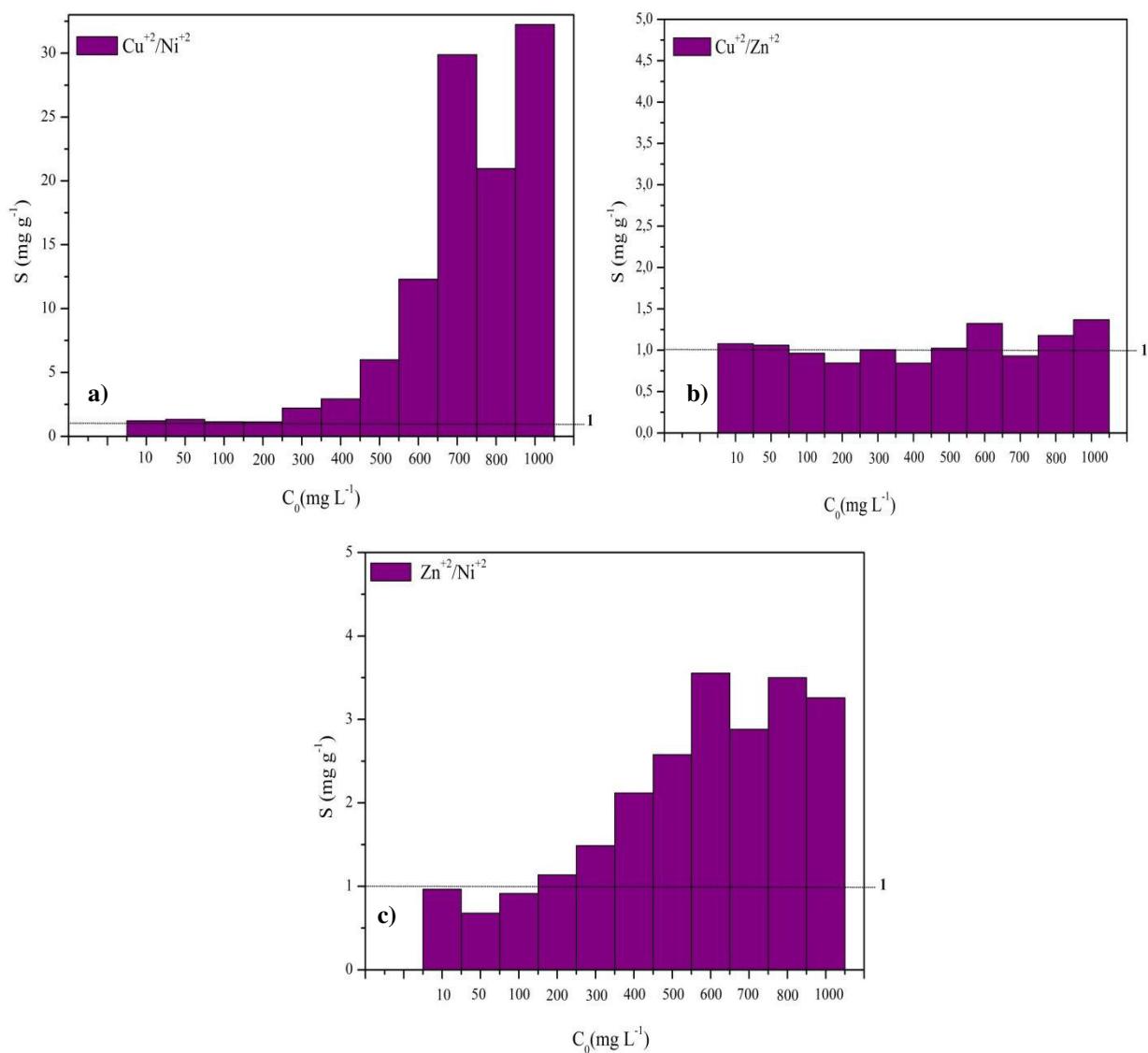
Em relação os valores de Q_{max} (Capacidade máxima de adsorção) verificou-se que tanto para o modelo de Langmuir como para o modelo de Sips os íons Cu²⁺ e Zn²⁺ apresentaram maior valores de Q_{max}. Por outro lado o íon Ni²⁺, dentre os três, foi o que apresentou menor Q_{max}. Este comportamento era esperado, uma vez que em teste anteriores verificou-se melhor adsorção para os dois primeiros íons e uma menor adsorção para o íon Ni²⁺. Segundo Hameed, Tan e Ahmad (114), o processo adsorptivo pode ser influenciado pelas características dos adsorventes utilizados, bem como a natureza dos adsorbatos, como já citado anteriormente. Desta forma, a capacidade máxima de adsorção dos modelos de Langmuir e Sips segue a seguinte ordem, Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ e Zn²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺, respectivamente.

Analisando os valores de n_F (constante de Freundlich), pode-se observar que o processo de adsorção dos íons metálicos em ZE4A é favorável, já que obteve-se valores de $n_F > 1$, indicando fortes interação entre o adsorvato e adsorvente. De acordo com os valores de n_S (constante de Sips), observou-se que o processo de adsorção homogêneo é evidente no sistema monoelementar dos íons Ni^{2+} e Zn^{2+} , um vez que a constante que representa o grau de heterogeneidade é igual a um ($n=1$), na qual iguala-se ao modelo de Langmuir. Já para o íon Cu^{2+} sugere-se que a energia dos sítios apresenta maior grau de heterogeneidade, visto que a constante de Sips apresentou valor inferior a um ($n<1$) (115).

5.2.5 *Seletividade dos íons metálicos*

Com intuito de confirmar a preferência de adsorção na ZE4A, foi realizado um estudo de isoterma de adsorção em sistema binário, na qual determinou-se a seletividade de adsorção tanto para este sistema como para o sistema multielementar (ternário), como mostra as Figura 23 e Figura 24.

Figura 23 - Seletividade de adsorção em função das concentrações inicial, dos íons metálicos, no sistema binário de a) Cu^{2+} e Ni^{2+} ; b) Cu^{2+} e Zn^{2+} ; c) Zn^{2+} e Ni^{2+} .

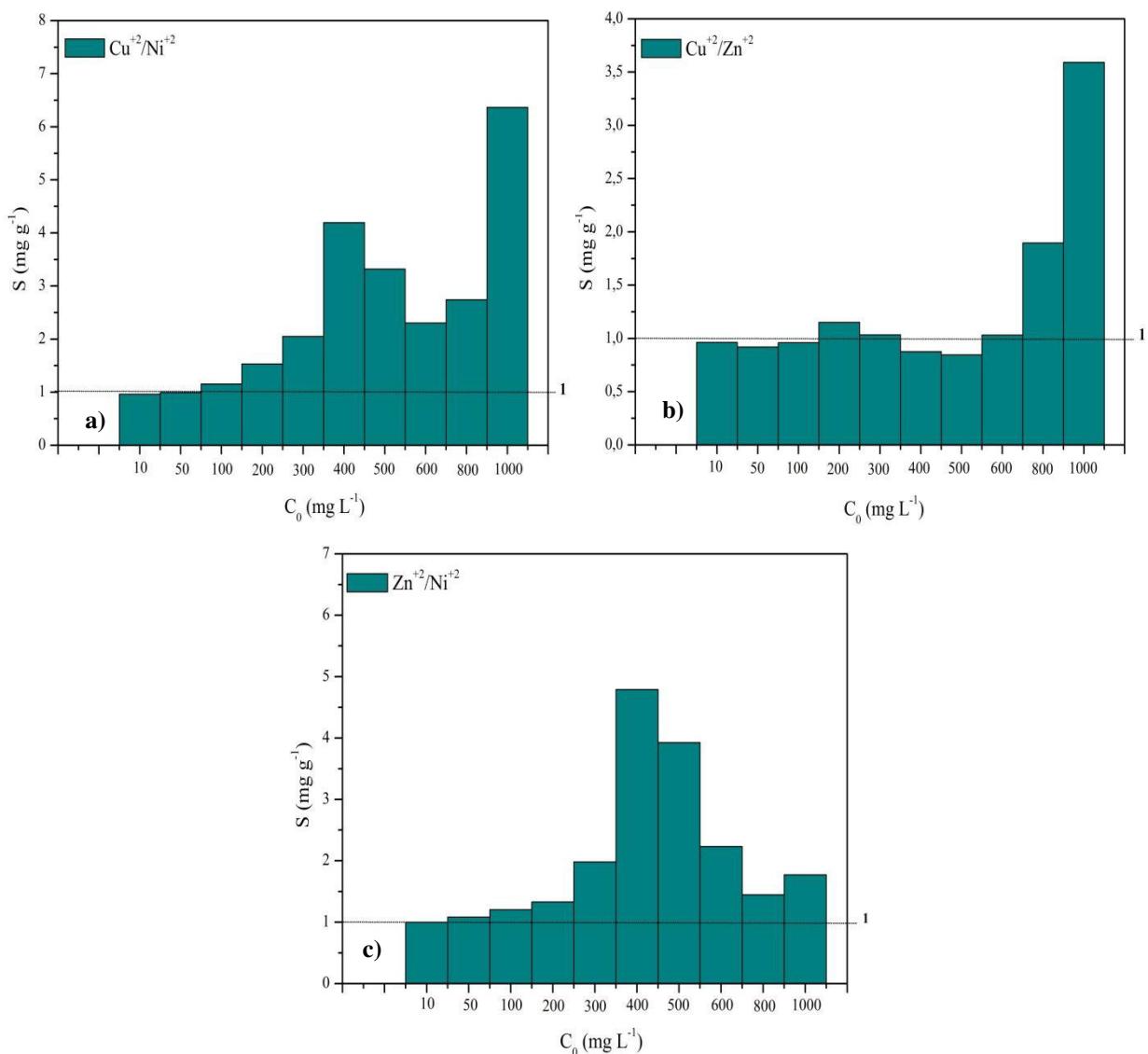


Fonte: Elaborado pela autora (2016).

De acordo com a Figura 23a, nas concentrações abaixo de 300 mg L⁻¹ os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} apresentaram uma relação de seletividade próxima de 1, indicando preferência de adsorção similar para os dois íons. A partir dessa concentração, verificou-se que o íon Cu^{2+} apresentou maior preferência de adsorção na ZE4A, uma vez que a razão de seletividade foi bem maior que 1 ($S > 1$), sugerindo que o aumento da concentração alterou a seletividade para Ni^{2+} . Na Figura 23b, a seletividade dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} em todas as concentrações estudadas foram bem próximas, valores de S próximo de 1, sugerindo que um íon não influencia expressivamente no processo de adsorção do outro. A Figura 23c mostra que a seletividade dos íons Zn^{2+} e Ni^{2+} nas concentrações de 10 a 200 mg L⁻¹ foram

praticamente similares, entretanto, com o aumento da concentração observou-se que a seletividade do íon Ni^{2+} diminuiu enquanto que a do íon Zn^{2+} aumentou ($S > 1$), a qual implica que o íon Zn^{2+} apresenta maior preferência de adsorção na ZE4A, além do mais, sugere que este metal pode estar influenciando no processo de adsorção do íon Ni^{2+} .

Figura 24 - Seletividade de adsorção em função das concentrações iniciais, dos íons metálicos, no sistema Ternário de a) Cu^{2+} e Ni^{2+} ; b) Cu^{2+} e Zn^{2+} ; c) Zn^{2+} e Ni^{2+} .



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

O sistema ternário, a Figura 24a apresenta um comportamento similar a da Figura 23a, onde nas concentrações de 10–100 mg L⁻¹ os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} apresentam seletividade em torno de 1. Entretanto, à medida que aumenta a concentração desses íons em solução, novamente o íon Cu^{2+} apresenta preferência de adsorção ($S>1$) pela ZE4A. Comparando esse

comportamento como o sistema binário, não foi observado um aumento significativo da seletividade para o Cu^{2+} como verificado no sistema anterior (binário). Este fato pode estar relacionado com a presença do Zn^{2+} no meio, que pode estar competindo com o Cu^{2+} pelos sítios de adsorção. Notou-se também (Figura 24b), que os íons Cu^{+2} e Zn^{+2} apresentam relação de seletividade próxima de 1 até a concentração de 600 mg L^{-1} , similar ao observado no sistema binário. Após esta concentração, verifica-se um aumento significativo da seletividade do íon Cu^{2+} e uma diminuição para o Zn^{2+} , isso porque a presença do Ni^{2+} no meio pode estar reduzindo a adsorção do Zn^{2+} na ZE4A, em concentrações elevadas, justificando o maior valor de seletividade para Cu^{2+} .

Na Figura 24c, verificou-se uma aumento da seletividade do Zn^{+2} até a concentração de 400 mg L^{-1} , posteriormente ocorreu uma diminuição desse valor. Este fato pode estar relacionado com o processo de permutação iônica, onde as forças de ligação entre os cátions e a ZE4A podem ser relativamente fracas, com isso, os cátions presentes nos sítios poderia ser substituídos várias vezes por outros cátions e apenas no equilíbrio o sistema é estabilizado (86).

Logo, tanto no sistema binário como no sistema ternário a ZE4A apresentou menor seletividade ($S < 1$) para os íons Ni^{2+} no processo de adsorção, e maior seletividade ($S > 1$) pelo o íon Cu^{2+} . Com isso, a seletividade de adsorção da ZE4A, para os dois sistemas, segue a seguinte ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

5.3 Estudo de pré-concentração

5.3.1 Escolha do eluente

Os resultados experimentais indicaram que as soluções de EDTA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), HNO_3 ($0,0001 \text{ mol L}^{-1}$) e CH_3COOH ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$) não apresentaram eficiência na recuperação dos analitos retidos na ZE4A. Com isso, optou-se como eluente a solução de HNO_3 ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$), a qual solubiliza a ZE4A e garante a completa recuperação dos íons metálicos.

5.3.2 Influência da concentração inicial da amostra

O efeito da concentração inicial desempenha um papel importante no processo de retenção dos íons em estudo. Isto está associado com a quantidade de íons metálicos disponíveis para competir com os sítios de adsorção (116). Então, realizou-se o estudo do efeito da concentração dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em ZE4A, como mostra a Figura 25. De

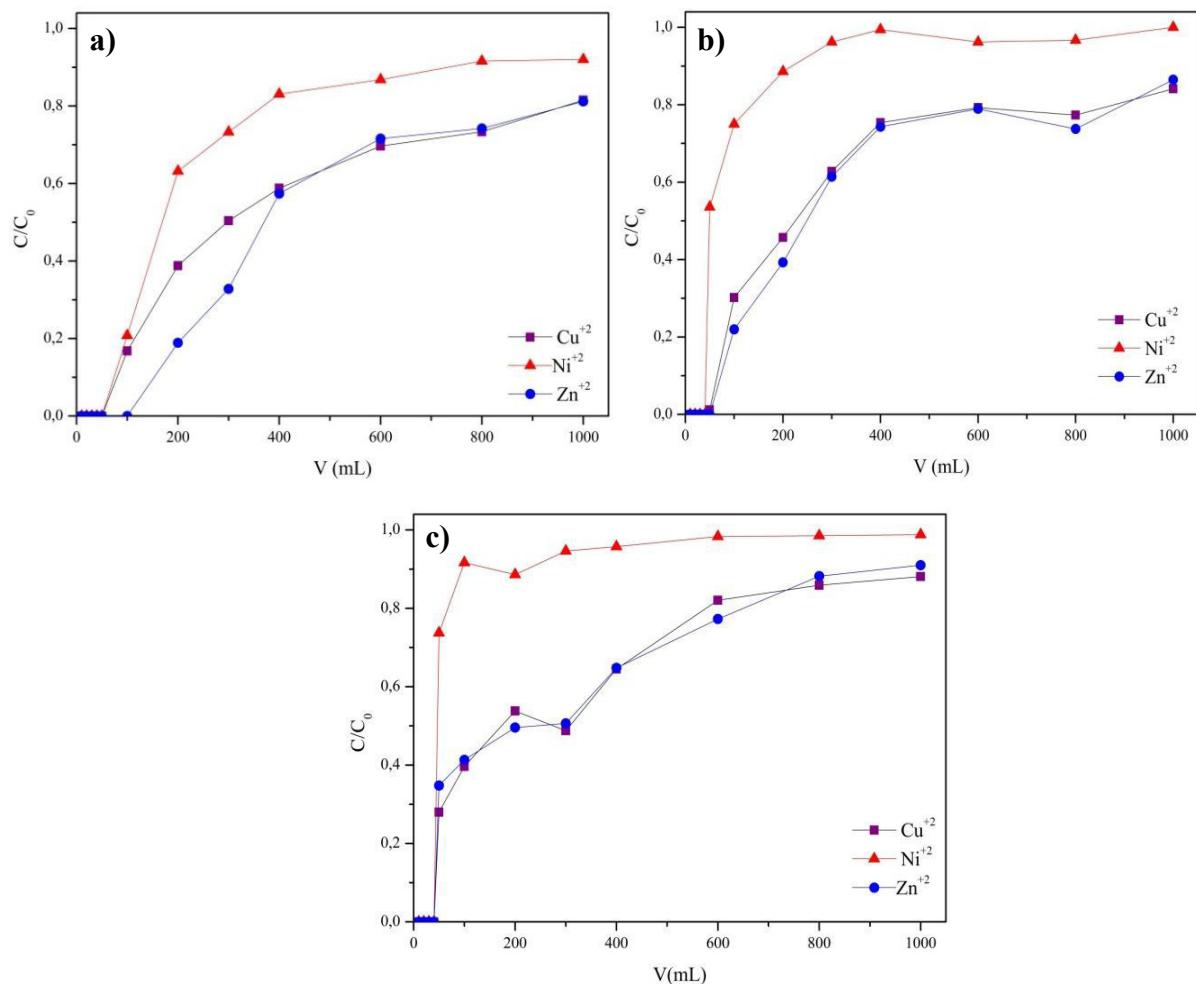
acordo como os dados experimentais, observou-se que à medida que a concentração de íons em solução aumenta a saturação da coluna de pré-concentração vai ocorrendo rapidamente. Entretanto, ao analisar a recuperação dos íons, verificou-se que este aumenta com a diminuição da concentração. Para os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , utilizando uma concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e o volume de 400 mL , obteve-se uma recuperação de 41,2%; 20%; 43%, respectivamente. Na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, a recuperação para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} foi de 25% e 25,6%. Com a concentração de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} apresentaram uma recuperação de 38% e 35%. Diante disso, observou-se que nas duas últimas concentrações, não obteve-se recuperação para o íon Ni^{2+} , na qual sugere-se que este íon não pré-concentrou.

Assim, levando em consideração a concentração inicial da solução, a recuperação para estes íons o fator de pré-contrção segue a seguinte ordem: $50 \mu\text{g L}^{-1} > 300 \mu\text{g L}^{-1} > 100 \mu\text{g L}^{-1}$. A explicação para isto está relacionada com a saturação do material, a qual o rendimento é mais elevado em baixas concentrações de íons metálicos (117). Desta forma, a concentração escolhida para a realização dos testes de pré-concentração foi a de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, uma vez que nesta concentração observou-se um maior recuperação dos íons.

5.3.3 *Influência do volume da amostra*

O efeito do volume da amostra sobre o comportamento de retenção dos íons em estudo foi realizado a fim de verificar o volume máximo necessário para atingir uma maior recuperação. Para melhor compreensão, os resultados obtidos foram apresentados em curvas de rupturas como mostra a Figura 25.

Figura 25 - Influência do volume da amostra na retenção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em ZE4A, utilizando diferentes concentrações. a) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$; b) 100 $\mu\text{g L}^{-1}$; c) 300 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

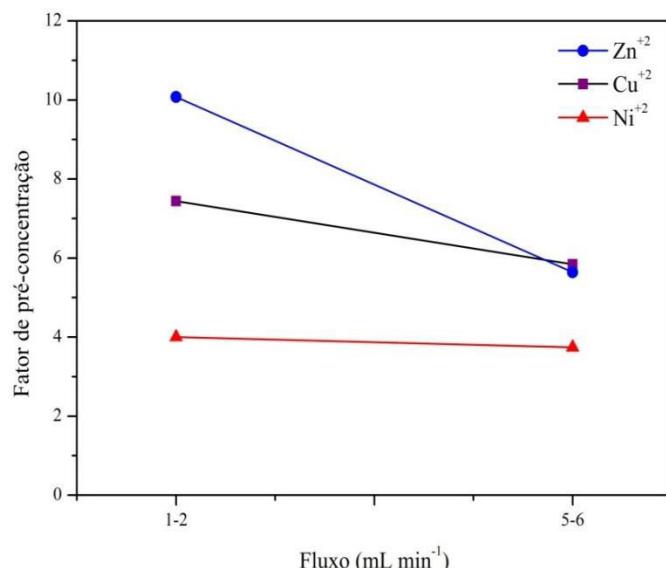
De acordo com a Figura 25, observou-se que a medida que o volume de amostra percolada sob a coluna aumenta, a eficiência da mesma diminui. Diante disto, Nascimento(55) destaca que a curva de ruptura ideal é aquela capaz de remover completamente analito apenas no estágio inicial. Desta forma, verificou-se que na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ o ponto de saturação foi observado no volume de 600 mL. Para concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, sugere que este ponto ocorreu no volume de 400 mL. Na concentração de 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ em aproximadamente 200 mL, para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , para o íon Ni^{2+} em 100 mL.

Com a finalidade de otimizar o processador de pré-concentração, o volume de 400 mL foi o adotado para os teste posteriores, visto que este volume encontra-se próximo do volume de saturação (600 mL), utilizando a concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

5.3.4 Influência da taxa de fluxo

O estudo da influência da taxa de fluxo foi realizada a fim de verificar o efeito desse parâmetro da pré-concentração dos íons em estudos. A Figura 26 exibe qual das taxas de fluxo estudadas, 1-2 mL min⁻¹ e 5-6 mL min⁻¹, apresenta maior fator de pré-concentração.

Figura 26 - Influência da taxa de fluxo sobre a retenção dos íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ em ZE4A, utilizando concentração de 50 µg L⁻¹.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

De acordo com a Figura 26, observou-se que o fator de pré-concentração dos íons em estudo aumenta à medida que a taxa de fluxo diminui. Este fato pode estar relacionada como o tempo de equilíbrio entre os íons e a ZE4A. Estudos da literatura reportam, que o aumento taxa de fluxo causam alterações nas resistências tanto no filme quanto na intrapartícula, além de diminuir o tempo de contato entre o analito e o adsorvente, a qual sugere menor retenção por parte do material (118)(36).

Por conseguinte, a taxa de fluxo de amostra entre 1-2 mL min⁻¹ foi à selecionada para estudos posteriores, uma vez que nesta taxa verificou-se maior fator de pré-concentração.

6 CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização da ZE4A mostraram que a síntese realizada pelo o método hidrotérmico foi eficiente, uma vez que foi possível identificar a zeólita 4A como uma única fase. No DRX, foi observa a presença de picos que concordaram com os apresentados pelo o padrão da zeólita 4A. Na analise termogravimétrica, verificou-se a presença de dois eventos termodegradativos que estão associados à eliminação de água presente na estrutura da ZE4A. O infravermelho apresentou bandas características da ZE4A, em torno de 467, 556 e 669 cm⁻¹. Por meio da microscopia eletrônica de varredura averiguou-se a presença de cristais como simetria cúbica e uniformidade no tamanho, característico da zeólita 4A. De acordo com a capacidade de troca catiônica (CTC), foi obtido um CTC de 188 meq 100 g⁻¹ para ZE4A, correspondente a 34% do valor teórico, o que é convergente com os valores encontrados na literatura para aluminossilicato.

Nos estudos de adsorção realizados em bateladas, constatou-se que a massa de 0,5g do material adsorvente é suficiente para a máxima remoção da maioria dos íons investigados. No tempo de contato, utilizando soluções de concentração de 10, 100 e 200mg L⁻¹, os íons Cu²⁺ e Zn²⁺ atingiram o equilíbrio de adsorção mais rapidamente em relação ao íon Ni²⁺. Utilizando a concentração mais alta (200mg L⁻¹), onde foi observou-se a saturação do material, verificou-se que o equilíbrio para os íons Cu²⁺ e Zn²⁺ ocorreu nos primeiros 20 min e para o íon Ni²⁺ o tempo de 180 min não foi suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção para este íon. Os dados experimentais obtidos na cinética de adsorção, para o sistema monoelementar e multielementar, ajustaram-se ao modelo de peseudo-segunda ordem, indicando que a reação química é uma etapa que limita a adsorção dos íons no material em estudo. A análise isotérmica não-linear indica que os dados experimentais, obtidos pelo o sistema monoelementar dos íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ seguiram modelos distintos, Sips, Freundlich e Langmuir, respectivamente. No estudo de seletividade, utilizando soluções binárias e multielementar, verificou-se que a ZE4A apresentou maior seletividade de adsorção pelos íons Cu²⁺ e menor para os íons Ni²⁺, seguindo a seguinte sequência: Cu²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺.

Com relação ao estudo de pré-concentração, observou-se que a ZE4A pode ser eficientemente aplicado no processador de pré-concentração dos íons Cu²⁺ e Zn²⁺, uma vez que o íon Ni²⁺ praticamente não pré-concentrou. Entretanto, outros testes para otimização do sistema deve ser realizado, a fim de obter melhores resultados.

7 PERSPECTIVAS

- Realizar medidas de BET, a fim de determinar a porosidade e o volume dos poros da ZE4A.
- Determinar a carga superficial do material por meio do potencial de carga zero (PCZ).
- Aperfeiçoar a otimização do sistema de pré-concentração variando outros parâmetros, como: altura do leito, pH da amostra sintética e volume do eluente.
- Aplicar uma amostra real, oriundo de efluente industriais, no sistema em batelada e no sistema de pré-concentração.

REFERÊNCIAS

- 1 DONG, C. *et al.* Efficient and selective adsorption of multi-metal ions using sulfonated cellulose as adsorbent. **Carbohydrate Polymers**, Tianjin, v. 151, p. 230–236, mar./mai. 2016.
- 2 OLIVEIRA, M. M. D. E. **Obtenção de isotermas de troca iônica de Cu²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cr²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ em vermiculita e suas caracterizações.** 2008. 109 p. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- 3 ASSIS, P. A. DE. **Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente.** 2012. 71 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.
- 4 GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P. DE; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, Minas Gerais, v. 74, n. 4, p. 922–929, mai./jun. 2008.
- 5 MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia.** 2010. 79 p. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010..
- 6 BADRUDDOZA, A. Z. M. *et al.* Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 322–332, mai./ago. 2013.
- 7 VIDAL, C. B. **Remoção de BTEX em solução aquosa usando zeólita sintética modificada.** 2011. 95 f. Dissertação (Mestre em engenharia civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- 8 YANG, W. *et al.* Applied Surface Science Enhanced removal of Cd (II) and Pb (II) by composites of mesoporous carbon stabilized alumina. **Applied Surface Science**, China, v. 369, p. 215–223, jan. 2016.
- 9 RAULINO, G. S. C. **Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casaca de coco verde.** 2011. 86 p. Dissertação (Mestre em Engenharia civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- 10 MOREIRA, S. A, FRANCISCO, W. S.; OLIVEIRA, A. G. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1717–1722, jun./ago. 2009.
- 11 TAO, G. *et al.* Flow injection on-line dilution for flame atomic absorption spectrometry by micro-sample introduction and dispersion using syringe pumps. **Analytica Chimica Acta**, v. 481, n. 2, p. 273–281, jan. 2003.
- 12 BAMDAD, F.; ARDALANI, M.; SANGI, M. R. Trace Determination of Cadmium Ions by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Pre-Concentration Using

Temperature-Controlled Ionic Liquid Dispersive-Liquid Phase Microextraction. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 25, n. 2, p. 246–252, 2014.

- 13 MARESTONI, L. D. *et al.* Polímeros impressos com íons: Fundamentos, estratégias de preparo e aplicações em química Analítica. **Quimica Nova**, v. 36, n. 8, p. 1194–1207, mai./jul. 2013.
- 14 P, JAGATAP SWAPNIL *et al.* Liquid-liquid Extraction of Selenium (IV) and Tellurium (IV) by N- n- octylcyclohexylamine followed by their Spectrophotometric Determination. **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 3, n. 1, p. 72–81, nov./dez. 2013.
- 15 MENDIL, D.; KARATAS, M.; TUZEN, M. Separation and preconcentration of Cu (II), Pb (II), Zn (II), Fe (III) and Cr (III) ions with coprecipitation method without carrier element and their determination in food and water samples. **Food Chemistry**, v. 177, p. 320–324, jan. 2015.
- 16 HEYDARI, R.; HOSSEINI, M.; ZARABI, S. A simple method for determination of carmine in food samples based on cloud point extraction and spectrophotometric detection. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 150, p. 786–791, mai./jun. 2015.
- 17 CHOWDHURY, D. A.; HOLZE, R.; CHOWDHURY, A. Modification of Amberlite XAD-4 resin with 1 , 8-diaminonaphthalene for solid phase extraction of copper , cadmium and lead , and its application to determination of these metals in dairy cow ' s milk. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 831–842, dez./mai. 2015.
- 18 SOYLAK, M.; ERCAN, O. Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1527–1531, dez./mar. 2009.
- 19 HABILA, M. *et al.* Flame atomic absorption spectrometric determination of Cd , Pb , and Cu in food samples after pre-concentration using 4- (2-thiazolylazo) resorcinol-modified activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 3989–3993, Ago./Dez. 2014.
- 20 SHIRKHANLOO, H.; MOUSAVI, H. Z.; ROUHOLLAHI, A. Preconcentration and determination of heavy metals in water , sediment and biological samples. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 76, n. 11, p. 1583–1595, out./Jan. 2011.
- 21 FIGUEIREDO, R. DOS S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética.** 2014. 85p. Dissertação (Mestre Engenharia de materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.
- 22 AGUIAR, M. R. M. P. DE; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, nov./mai. 2002.
- 23 MINAMISAWA, H. *et al.* Preconcentration and determination of cadmium by GFAAS after solid-phase extraction with synthetic zeolite. **Analytical Sciences**, v. 22, n.

5, p. 709–713, jan./mai. 2006.

24 FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso.** 2004. 154 p. Tese (Doutor em engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

25 GRECCO, S. T. F; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, mar./jul. 2013.

26 RAD, L. R. *et al.* Removal of Ni^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 119–127, jun./ jul. 2014.

27 MINAMISAWA, H. *et al.* Preconcentration and Determination of Cadmium by GFAAS after Solid-Phase Extraction with Synthetic Zeolite. **Analytical Sciences** v. 22, n. mai, p. 709–713, Jan./Mar. 2006.

28 LTAIEF, O. O. *et al.* Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process : Kinetic and equilibrium study. **Elsevier Masson**, v. 18, n. 10, p. 11, nov./mar. 2015.

29 SOUSA, F. W. DE. **Adsorção de Metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca verde tratado.** 2007, 125 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil) - Universodade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

30 DALCIN, M. G. **Redução de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo.** 2009. 83 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal de Umberlândia. Umberlândia, 2009.

31 ALVES, V. N. **Desenvolvimento de uma metodologia de pré- concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de Moringa oleifera como bioadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas.** 2010. 98 p. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Federal de Umberlândia. Umberlândia, 2010.

32 FONTES, V. DOS A. **Estudo de adsorventes obtidos de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em água produzidas: pprocessamento, caracterização e dinâmica em leito fixo.** 2010. 116 p. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia do Peteóleo e Gás) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

33 MARTINS, A. C. **Produção de nanopartículas de aluminofosfatos pelo método ionotérmico para aplicação em troca iônica.** 2009. 29 p. Monografia (Graduação em engenharia Química) - Universdade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

34 SANTOS, E. V. **Adsorção de Mn (II) e Zn (II) em soluções aquosas usando perlita expandida revestida com quitosana.** 2011. 103p. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

35 BOSCO, S. M. D. **Remoção de Cromo de solução aquosa utilizando rocha sedimentar contendo zeolita.** 2007. 46p. Dissertaçāo (Mestre em Geociēncia) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

- 36 MELO, D. Q. **Uso de resíduos lignocelulósicos ativados como adsorventes na remoção de íons metálicos tóxicos: estudos de batelada e coluna utilizando planejamento experimental.** 2015. 171 p. Tese (Doutor em Química) -Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- 37 LEMOS, J. L. S. *et al.* **Revisão acerca da utilização de microrganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados.** Serie tecnologica ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 65 p. 2008.
- 38 FARIAS, M. Y. M. **Biosorção de metais pesados pelo fungo Penicillium Corylophilum.** 2014. 95 p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- 39 SALVADOR, G.; LAUS R.; FÁVERE, V. T. Adsorção de cobre(II) pela casca de coco verde condicionada com solução de NaOH. XVII Encontro de Química da Região Sul (17SBQSL). Rio Grande do Sul, Brasil, 2009 .
- 40 COELHO, G. F. **Utilizaão da casca da castanha de caju anacardium occidentale l. Como biosorevente de metais.** 2014. 138 p. Dissertação (Mestre em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.
- 41 PELOZATO, M. **Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e zinco para solos de santa catarina.** 2008. 70 p. Dissertação (Mestre em Manejo do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2008.
- 42 AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2005. Toxicological profile for Nickel. **Atlanta**, Department of Health and Human Services, Public Health Service, Georgia, ago. 2005.
- 43 ANAGHO, S. G. *et al.* Nickel adsorption from aqueous solution onto kaolinite and metakaolinite : kinetic and equilibrium studies. **International Journal of Chemistry**, p. 1–14, ago. 2013.
- 44 MELLIS, E. V. **Adsorção e dessorção de Cd , Cu , Ni e Zn , em solo tratado com lodo de esgoto.** 2006. 173 p. Tese (Doutor em Agronomia) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.
- 45 IARC. Nickel and nickel compounds. IARC. **Monogr Eval Carcinog Risks Hum**, v. 49, n. 257–445, 1990.
- 46 PEREIRA, R. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente.** 2010, 95 p. Tese (Doutor em Ciências e Engenharia e materiais) - Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal, 2010.
- 47 FORTUNATO, J. M. **Comportamento dos íons chumbo, cobre , níquel e zinco em áreas de manguezal associado a antigo lixão no município de Santos - SP.** 2009. 64 p. Dissertação (Mestre em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidadede São paulo, São Paulo, 2009.
- 48 WALSH, C. T. *et al.* Zinc: Health effects and research priorities for the 1990s.

- Environmental Health Perspectives**, v. 102, n. 2, p. 5–46, 1994.
- 49 PEARSON, H. B. C. *et al.* Analytica Chimica Acta Absence of Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping (AGNES) for the determination of $[Zn^{2+}]$ in estuarine waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 912, p. 32–40, nov./jan. 2016.
- 50 SEN, T. K.; KHOO, C. Adsorption Characteristics of Zinc (Zn^{2+}) from Aqueous Solution by Natural Bentonite and Kaolin Clay Minerals : A Comparative Study. **Scientific Research**, v. 2, p. 1–6, Jul. 2013.
51. COELHO, L. C. **Separação seletiva entre a willemita e seus minerais de Ganga**. 2009. 83 p. Dissertação (Mestre em Engenharia mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.
- 52 RADHIKA, V.; SUBRAMANIAN, S. Ā.; NATARAJAN, K. A. Bioremediation of zinc using Desulfotomaculum nigrificans : Bioprecipitation and characterization studies. **Elsevier**, v. 40, p. 3628–3636, Set./Ago. 2006.
- 53 ARAUJO, A. L. P. DE *et al.* Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial concentration. **Acta Scientiarum**, v. 35, n. 2, p. 325–332, Jun. 2013.
- 54 COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.
- 55 NASCIMENTO, R.F. *et al.*, Adsorção: Aspecto teórico e Aplicações ambientais, editora ufc. Fortaleza, 2014..
56. MACHADO, F. M. **Nanotubos de carbono como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas: um estudo experimental de teórico**. 2012. 154 p. Tese (Doutor em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.
57. SILVA, N. C. DA. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes**. 2015. 171 p. Tese (Doutor em ciências dos materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015.
- 58 RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- 59 HEUMANN, W. L. **Industrial air pollution control systems**. McGraw-Hill, 620 p., 1997.
- 60 DABROWSKI. A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, out. 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11591108>>. Acesso em: 24 Fev. 2016.
- 61 MELO, D. *et al.* Biosorption of metal ions using a low cost modified adsorbent (*Mauritia flexuosa*): experimental design and mathematical modeling. **Environmental Technology**, v. 17, n. 37, p. 1–42, 2016.

- 62 MOUNI, L. *et al.* Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone. **Desalination**, v. 276, n. 1–3, p. 148–153, Dez./Abr. 2011.
- 63 LUNA, F. J. SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, Out./ Mar. 2001.
- 64 FLANIGEN, E. M. Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 58, p. 13–34, 1991.
- 65 LOIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulin à zeólita naa para uso no abrandamento de águas**. 2006. 94 p. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- 66 LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industrial**. 1995. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq.
- 67 KAMINISHIKAWAHARA, K. K. **Preparação da zeólita sodalita via tratamento térmico, sua impregnação com íons Zn⁺² e uma avaliação preliminar de sua eficiência na produção de biodiesel**. 2015. 147 p. Dissertação (Mestre em Bioenergia) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2015.
68. RODRIGUES, E. C. **Estudo da influênci a do tempo de reação e do teor de “ na ” na síntese de zeólitas**. 2013. 89 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.
- 69 OKRUGIN, V. M. *et al.* Zeolites of the Modern and Paleo-Hydrothermal Systems on Kamchatka. **Proceedings World Geothermal Congress**, p. 19–25, 2015.
70. BESSA, R. D. A. **Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulin para abrandamento de águas**. 2016. 68 p. Dissertação (Mestre em Química) - universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- 71 ANTUNES, L. **Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4A**. 2012. 100 p. Dissertação (Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade do extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2012.
- 72 MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulin para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, v. 56, p. 340–346, 2010.
- 73 CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta**, v. 58, p. 1531–1540, 2003.
74. DANTAS, A. F. **Avaliação na 2,2- Biquinolina na separação, pré-concretação e determinação de cobre por espectrofotometria de absorção molecular em solução e em fase sólida**. 2004. 158 p. Tese (Doutor em Química) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2004.
- 75 LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Rimam 62 p. 2004.

- 76 MALTEZ, H. F. Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em sistemas de pré-concentração empregando extração em fase sólida e microextração com gota única para determinação de metais-traço em amostras aquosas ambientais. 2007. 115 p. Tese (Doutor em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- 77 QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68–76, dez./out. 2001.
- 78 THOMPSON, W. R.; HUBER, M. J. **Linde Type A**. Disponível em: <<http://www.iza-online.org//synthesis/default.htm>> Acesso em 4 fev. 2015.
- 79 LAGERGREN, S. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 4, n. 24, p. 1–39, 1898.
- 80 HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochem**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- 81 MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; AGA, J. A. Intraparticle diffusion process occurring during adsorption of dyestuffs. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 36, n. 3, p. 381–390, 1987.
- 82 LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. v. 428, 1912. Iii. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v.38, p.1145-1156, 1916.
- 83 FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **J, hys. Chem.** v.57, p. 385-470. 1906.
- 84 SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of chemical Physics**, v. 16, p. 990-995, 1948.
- 85 VIDAL, C. B. Desreguladores endócrinos presentes em matrizes ambientais : análise por SPE-HPLC e remoção com argila pilarizada. 2015. 159 p. Tese (Doutor em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- 86 INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. Ion exchange of Pb^{+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptilolite : selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, p. 49–54, set./dez. 2003.
- 87 RIBEIRO, G. DA C. Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração e determinação de Ni (II) em matrizes alcoólicas utilizando cascas de mexerica (*Citrus reticulata Blanco*) como bioadsorvente. 2011. 59 p. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- 88 SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Sistema limpo em linha para extração em fase sólida de contaminantes emergentes em águas naturais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 216–219, mar./nov. 2010.

- 89 HU, X. *et al.* Silver-Based 4A Zeolite Composite Catalyst for Styrene Epoxidation by One-Pot Hydrothermal Synthesis. **Eur. J. Inorg. Chem.** p. 3758–3763, 2015.
- 90 ZHOU, C. *et al.* Synthesis and characterization of ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1073-1079, 2014.
- 91 LOIOLA, A. R. *et al.* Journal of Colloid and Interface Science Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 367, n. 1, p. 34–39, 2012.
- 92 KEERTHANA, S. *et al.* Synthesis and characterization of NaA zeolite powder / film deposited on alumina beads by dip-coating method. **J Sol-Gel Sci Technol**, v. 72, p. 637–643, ago./out. 2014.
- 93 HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H.; KOT, S. C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. **Journal of Hazardous Material**, v. 127, p. 89–101, 2005.
- 94 OLIVEIRA, D. S. *et al.* Síntese e caracterização da zeólita zsm-12 para ser aplicado como catalisador. **Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade**, v. 3, n. 1, p. 21–32, 2014.
95. SOUZA, L. C. **Efeito do pH e capacidade de remoção de Cd, Cr e Cu por zeólita natural proveniente de Uupema, SC.** 2010. 51 p. Dissertação (Mestre em Ciência do solo) - Universidade Estadual de Santa Catarina. Lages, 2010.
- 96 XING, S.; ZHAO, M.; MA, Z. Removal of heavy metal ions from aqueous solution using red loess as an adsorbent. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 9, p. 1497–1502, out./mar. 2011.
- 97 JIA, L. *et al.* Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, v. B100, p. 53–63, dez./dez. 2003.
- 98 PUTRA, W. P. *et al.* Biosorption of Cu (II), Pb (II) and Zn (II) Ions from Aqueous Solutions Using Selected Waste Materials: Adsorption and Characterisation Studies. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, n. 4, p. 25–35, jan./mar. 2014.
- 99 KUMAR, A. *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, Jun. 2005.
- 100 BARAKAT, M. A. Adsorption of heavy mmetal from aqueous solutions on synthetic zeolite. **Academic Journals Inc**, v. 1, n. 2, 2008.
- 101 MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.** Editora CRC Press. Boca Raton, Florida, 1996.
- 102 DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**, v. 29, p. 47–56, 2004.

- 103 NUNES, W. A. G. A. **A Troca Catiônica sob Abordagem Termodinâmica: Fatores Intervenientes e as Equações de Ação de Massas.** 1 ed., v. 1, 69 p, 2005.
- 104 MELO, D. Q. *et al.* Adsorption Equilibria of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ on EDTA-Functionalized Silica Spheres. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 3, p. 798–806, mar. 2013.
- 105 YAKOUT, S. M. Removal of the hazardous , volatile , and organic compound benzene from aqueous solution using phosphoric acid activated carbon from rice husk. **Chemistry Central Journal**, v.52, n. 8, p. 1–7, 2014.
- 106 AWWAD, A. M.; SALEM, M. Kinetics and thermodynamics of Cd (II) biosorption onto loquat (Eriobotrya japonica) leaves. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, p. 486–493, mai./out. 2014.
- 107 SHARIFIPOUR, F. *et al.* Kinetics and Thermodynamics of Lead Adsorption from Aqueous Solutions Onto Iranian Sepiolite and Zeolite. **Int. J. Environ. Res.,** v. 9, n. 3, p. 1001–1010, set./nov. 2015.
- 108 HE, K. *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. **Environ Sci Pollut Res**, jun./ set. 2015.
- 109 FUNGARO, D. A.; IZIDORO, j. D. C. Modelagem cinética da remoção de cd²⁺ por zeólitas de cinzas de carvão. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 16, p. 9–13, 2008.
- 110 SHAVANDI, M. A. *et al.* Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 5, p. 750–759, dez./mar. 2012.
- 111 BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 219–243, 2003.
- 112 ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 215–225, dez./mar. 2015.
- 113 DUMAN, I.; AYGUN, A.; YENISOY-KARAKAS, S. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical , chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, Elsevier, v. 66, p. 189–195, fev./ago. 2003.
- 114 HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm , kinetic modeling and mechanism of 2 , 4 , 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 235–244, out./jan. 2008.
- 115 SHINZATO, M. C. *et al.* Remoção de Pb²⁺ e Cr³⁺ em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do paraná.

Química Nova, v. 32, n. 8, p. 1989–1994, 2009.

116 AL-HOMAIDAN, A. A. *et al.* Biosorption of copper ions from aqueous solutions by *Spirulina platensis* biomass. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 57–62, fev./jun. 2014 62, 2014.

117 MALKOC, E. Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*. **Journal of Hazardous Material**, v. B137, p. 899–908, nov./abr. 2006.

118 POURREZA, N. *et al.* Simultaneous preconcentration of Cu(II), Cd(II) and Mn(II) on silica-polyethylene glycol and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 1945–1949, jan./set. 2012.