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

DANIELA DE OLIVEIRA PROFETA

ZEÓLITAS IMPREGNADAS COM CARBONATO DE CÁLCIO PARA REMOÇÃO DE ÍONS CÁDMIO

VOLTA REDONDA 2022

DANIELA DE OLIVEIRA PROFETA

ZEÓLITAS IMPREGNADAS COM CARBONATO DE CÁLCIO PARA REMOÇÃO DE ÍONS CÁDMIO

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

Orientador: Prof. Dr Mendelssolm Kister de Pietre Co-Orientadora: Prof. Dra. Fabiana Soares dos Santos

> Volta Redonda, RJ 2022

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM Gerada com informações fornecidas pelo autor

P962z Profeta, Daniela de Oliveira Zeólitas impregnadas com carbonato de cálcio para remoção de íons cádmio / Daniela de Oliveira Profeta. -2022. 89 f.: il. Orientador: Mendelssolm Kister De Pietre. Coorientador: Fabiana Soares Dos Santos. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, 2022. 1. Adsorção. 2. Cádmio. 3. Carbonato de Cálcio. 4. Zeólita. 5. Produção intelectual. I. De Pietre, Mendelssolm Kister, orientador. II. Dos Santos, Fabiana Soares, coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título. CDD - XXX

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

DANIELA DE OLIVEIRA PROFETA

ZEÓLITAS IMPREGNADAS COM CARBONATO DE CÁLCIO PARA REMOÇÃO DE ÍONS CÁDMIO

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

Aprovada em 02 de dezembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

MENDELSSOLM KISTER DE PIETRE mkpietre@id.uff.br:08720063792 Assinado de forma digital por MENDELSSOLM KISTER DE PIETRE mkpietre@id.uff.br:08720063792 Dados: 2022.12.05 08:12:05 -03'00'

Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre – UFF

Orientador

Documento assinado digitalmente DIEGO MACEDO VENEU Data: 05/12/2022 22:48:12-0300 Verifique em https://verificador.iti.br

Prof. Dr. Diego Macedo Veneu – CETEM

Elivelton Alves Ferreira

Assinado de forma digital por Elivelton Alves Ferreira DN: cn=Elivelton Alves Ferreira, o=Universidade Federal Fluminense, ou=Universidade Federal Fluminense, email=eliveltonalves@id.uff.br, c=BR Dados: 2022.12.06 08:58:09 -03'00'

Prof.(a). Dr.(a) Elivelton Alves Ferreira – UFF

Volta Redonda 2022

A Deus, pela força e acalento. Para meu esposo e filho, motivos da minha persistência e incentivo. Para os meus avós Sandra e Ivo, meus pais, irmãos e sobrinho. A Barbara Braga e Diego Veneu, meus padrinhos, professores, exemplos. A Silvia Bernardo e Natália Marques, colegas de profissão e trabalho, com suas amizades me apoiaram e incentivaram este sonho, assim como Zenilda Barbosa (*in memorian*) que me ensinou que a vida é feita para realizarmos os nossos sonhos. A Fabiana Soares que pacientemente me auxiliou sem medir esforços durante o curso.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que possibilitou que tudo isto acontecesse.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Universidade Federal Fluminense (UFF), pelo fomento que proporcionou a tranquilidade necessária para a pesquisa durante boa parte do curso.

Aos professores do PGTA. em especial a Fabiana, minha coorientado que pacientemente me acompanhou nas análises e meu orientador Mendelssolm. A Amanda e Caio por me acompanharem no laboratório. Ao Pedro, Luana e Matheus, colegas de turma do PGTA que me motivaram muitas vezes. Ao Caique, Vinicius e Yasmin que me auxiliaram diretamente com o conteúdo da dissertação.

Este mestrado é feito de muitos nomes de pessoas que se mostraram dispostas a tornar a minha estrada mais segura e mais leve. É preciso agradecer sempre: aos meus avós, Sandra e Ivo, que torceram tanto e atenderam a todos os meus pedidos de socorro; a Natália que me incentivou desde sempre a seguir o meu sonho, mesmo já sabendo para onde a minha vocação me levaria; a Silvia, amiga, que por vezes escutou meus lamentos e me deu toda força pra não desistir; ao Alexsandro, um amigo improvável, que se tornou essencial com seus conselhos, força e exemplo na vida acadêmica.

Agradeço ainda os demais amigos da vida, do trabalho e da igreja que acreditaram em mim, nos meus sonhos e que sempre tiveram uma palavra de incentivo para que eu não desistisse.

Ao meu esposo que pacientemente me ajudou inúmeras vezes, me deu força, não me deixou esmorecer, quando tantas vezes eu quis desistir. Ao meu filho, a razão de tudo, o motivo pelo qual me agarrei para ser além de exemplo, aquela que ensina que os sonhos são possíveis, e que devemos nos esforçar ao máximo para alcançá-los. Aos meus pais e meus irmãos que também são meu apoio, me escutaram por muitas vezes e que são também grande motivação para que eu permaneça no caminho.

"Educação não é encher um balde, mas acender uma chama." William Butler Yeats

RESUMO

Neste trabalho, três amostras foram testadas: Zeólita Faujasita (Fau e ZeoY) e Beta comercial (BEA). Portanto, foram usadas uma amostra pura e uma impregnada com teores de 5 e 10% de Carbonato de Cálcio (CaCO3) como adsorvente para a remoção de Cd²⁺ de soluções aquosas pelo processo de adsorção. As amostras de zeólitas mencionadas foram avaliadas em relação a concentração e o tempo de contato. Os dados de equilíbrio de adsorção foram avaliados empregando os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich. Os dados de capacidade de adsorção ao longo do tempo foram avaliados empregando os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. As características da superfície do material e os possíveis mecanismos de interação envolvidos na adsorção de Cd²⁺ pelas amostras de Zeólita, contendo 5% de CaCO3 foram avaliadas com base em medições de (i) Difração de Raios-X (DRX); (ii) Fluorescência de Raios-X (FRX); (iii) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS); e (iv) Ressonância Magnética Nuclear (RMN). As isotermas de adsorção para Cd²⁺ mostraram perfis favoráveis para as três amostras de Zeólita. Os dados obtidos se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de Langmuir sugerindo uma adsorção em monocamada. Os dados de adsorção ajustarm-se bem ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem obtendo um qexperimental bem próximo ao q_{calculado} para todas as amostras de zeólitas, indicando que a quimissorção é a etapa determinante do processo. A impregnação da zeólita com teores controlados de carbonato de cálcio é promissora para adsorção de Cádmio, elevando a eficiência do processo de adsorção significativamente.

Palavras-chave: Adsorção. Cádmio. Carbonato de Cálcio. Zeólita.

ABSTRACT

In this work, three samples were tested: Faujasite Zeolite (Fau and ZeoY) and commercial Beta (BEA). Therefore, were used a pure sample, an impregnated sample both containing 5% and 10% of Calcium Carbonate (CaCO3), respectively, as a potential adsorbent for the removal of Cd^{2+} from aqueous solutions by the process of adsorption. Referred Zeolite samples were investigated for concentration and contact time. The adsorption equilibrium data were evaluated using the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models. Adsorption capacity data over time were evaluated using pseudo-first and pseudo-second order kinetic models. The surface characteristics of the material and the possible interactions mechanisms involving the adsorption of Cd²⁺ by Zeolite samples, containing of 5% CaCO3, were evaluated based on (i) X-Ray Diffraction (XRD); (ii) X-Ray Fluorescence (XRF); (iii) Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX); and (iv) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) measurements. Adsorption isotherms for Cd²⁺ indicated favorable profiles for the three Zeolite samples. The data obtained fit better to the Langmuir isotherm model suggesting a monolayer adsorption. The adsorption data fitted well to the pseudo-second order kinetic model, obtaining an q_{experimental} approximated q_{calculated} for all zeolite samples, indicating that chemisorption is the determining step of the process. The impregnation of Zeolite with controlled levels of Calcium Carbonate is promising for adsorption of Cadmium, increasing the efficiency of the adsorption process significantly.

Keywords: Adsortion. Cadmium. Calcium Carbonate. Zeolite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| Figura 1 - Comportamento de metais no organismo: (a) essencial e (b) não essencial | 18 |
|--|----|
| Figura 2 - Resumo dos diversos métodos de tratamento físico-químicos | 23 |
| Figura 3 - Representação simplificada da fisissorção e quimissorção | 25 |
| Figura 4 – Perfis de isotermas de adsorção. | 28 |
| Figura 5 - Sistema de adsorção em equilíbrio | 29 |
| Figura 6 - Efeito da substituição de átomo de Si por átomo de Al | 35 |
| Figura 7 - Estruturas selecionadas de quatro tipos de Zeólitas | 36 |
| Figura 8 - Fluxograma do processo de síntese das amostras de Zeólitas | 44 |
| Figura 9 - Fluxograma do processo de precipitação de Cálcio nas amostras de Zeólitas | 45 |
| Figura 10 - Difratograma de Raios-X da Zeólita Fau e seus derivados | 55 |
| Figura 11 - Difratograma de Raios-X da Zeólita ZeoY e seus derivados | 56 |
| Figura 12 - Difratograma de Raios-X das Zeólitas Beta (BEA) e seus derivados | 58 |
| Figura 13 - Imagens obtidas por MEV das amostras de Zeólita | 61 |
| Figura 14 - Imagens obtidas por MEV das amostras | 62 |
| Figura 15 - Espectro de ²⁹ Si- RMN das amostras Fau | 64 |
| Figura 16 - Espectro de ²⁹ Si- RMN das amostras ZeoY | 65 |
| Figura 17 - Espectro de ²⁹ Si- RMN das amostras BEA | 66 |
| Figura 18 - Espectros de ²⁷ Al MAS RMN das amostras Fau | 66 |
| Figura 19 - Espectros de ²⁷ Al MAS RMN das amostras ZeoY | 67 |
| Figura 20 - Espectros de ²⁷ Al MAS RMN das amostras BEA | 67 |
| Figura 21 - Diagrama de especiação de Cádmio em solução aquosa em | 69 |
| Figura 22 - Eficiência de adsorção e quantidade adsorvidas de Cd pelas amostras | 70 |
| Figura 23 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cd | 73 |
| Figura 24 - Efeito dos tempos de contato na adsorção de Cd e cinética. | 76 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1 - Codificação das amostras de Zeólitas testadas | |
|---|------------|
| Tabela 2 - Condições empregadas para a determinação da influência das Zeólitas no | o processo |
| de adsorção | 53 |
| Tabela 3 - Condições empregadas para a determinação da concentração de íons de | e metal na |
| solução no processo de adsorção | 53 |
| Tabela 4 - Condições empregadas para a determinação da influência do tempo de o | contato no |
| processo de adsorção. | 54 |
| Tabela 5 - Composição química das amostras das Zeólitas utilizadas nos estudos | 59 |
| Tabela 6 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos Cádmio por Zeólitas | 74 |
| Tabela 7 - Parâmetros cinéticos da adsorção dos metais pelas Zeólitas faujasitas | 77 |

| 1. | INTRODUÇÃO | 13 |
|-------------------|--|------------------|
| 2. 2.1. | OBJETIVO E RELEVÂNCIA DA DISSERTAÇÃO OBJETIVO GERAL | 14 15 |
| 2.2. | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 15 |
| 3. 3.1. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA CONTAMINAÇÃO E TOXICOLOGIA | 15 15 |
| 3.2. | METAIS PESADOS E AMBIENTE | 16 |
| 3.3. | CÁDMIO | 18 |
| 3.4. | TRATAMENTOS CONVENCIONAIS PARA REMOÇÃO DE METAIS | 21 |
| 3.5. | ADSORÇÃO | 24 |
| 3.5. | 1. Mecanismo de Captação | 25 |
| 3.5. | 2. Variáveis do Processo de Adsorção | 26 |
| 3.5. | 3. Isotermas de Adsorção | 28 |
| 3.5. | 4. Cinética de Adsorção | 31 |
| 3.6. | ZEÓLITAS | 33 |
| 3.6. | 1. Características químicas e estruturais | 34 |
| 3.6. | 2. Síntese 37 | |
| 3.6. | 3. Tipos de Zeólita (dimensionamento dos poros – Exemplos aplicação) | 38 |
| 3.6. | 4. Modificações das Zeólitas | 40 |
| 4. 4.1. | MATERIAIS E MÉTODOS SÍNTESE DA ZEÓLITA | 42 43 |
| 4.1. | 1. Síntese da nanoestrutura Faujasita | 43 |
| 4.1. | 2. Impregnação das Zeólitas com Cálcio | 44 |
| 4.2. | CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA | 45 |
| 4.2. | 1. Difração de Raios-X (DRX) | 46 |
| 4.2. | 2. Fluorescência de Raios-X (FRX) | 46 |
| 4.2. | 3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (| EDS) |
| | 46 | |
| 4.2. | 4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 47 |
| 4.3. | ENSAIOS DE ADSORÇÃO | 48 |
| 4.3. | 1. Análise quantitativa da concentração de Cd ²⁺ | 48 |
| 4.4. | TESTES REALIZADOS | 51 |

| 4.4.1. | Teste das amostras de Zeólitas | |
|-----------------------|--|------------|
| 4.4.2. | Testes de Concentração Inicial de Metal | |
| 4.4.3. | Teste de Tempo de Contato | |
| 5. R 5.1. (| RESULTADOS E DISCUSSÃO CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ZEÓLITAS UTILIZADAS | 54 |
| 5.2. 0 | CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA ZEOLÍTICA | |
| 5.2.1. | Difração de Raios-X (DRX) | |
| 5.2.1. | Fluorescência de Raios-X (FRX) | |
| 5.2.2. | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raio | os-X (EDS) |
| 60 | 0 | |
| 5.2.3. | Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | |
| 5.3. I | ENSAIOS DE ADSORÇÃO | |
| 5.3.1. | Efeito estipulado através dos testes de pH do grupo de pesquisa | |
| 5.3.2. | Efeito do tipo das amostras de Zeólitas | 70 |
| 5.3.3. | Efeito do Tempo de Contato | 75 |
| 5.3.3.1 | 1. Cinética de Adsorção | 75 |
| 6. C | CONCLUSÕES | 78 |
| 6.1. I | PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO | |
| 7. R | REFERÊNCIAS | |

1. INTRODUÇÃO

O lançamento de efluentes contendo metais pesados teve início e crescimento após a revolução industrial devido as diversas aplicações em manufaturas (ESMAEILI; TAMJIDI; ABED, 2020). Concomitantemente, a preocupação com os efeitos ao meio ambiente e principalmente a saúde humana, devido à sua toxicidade e a bioacumulação, foi determinante para o estabelecimento de limites máximos aceitáveis e a necessidade de estudos para remoção destes poluentes antes do descarte nos compartimentos ambientais.

Neste contexto, o Brasil lançou em 2011 a Resolução CONAMA nº 430 que determina diretrizes e padrões de lançamentos em efluentes em corpos de águas receptores, inclusive os limites máximos para lançamento de metais (BRASIL, 2011).

Atualmente, existem diversos tratamentos para diminuição da concentração de metais dos efluentes, como a precipitação química, eletrocoagulação, adsorção (HONG et al., 2019), além de troca iônica, separação por membranas, etc. A maioria destas tecnologias de tratamento possuem baixa eficiência quando submetidas a concentrações traço de metais, sendo assim, crescente o interesse na busca por tecnologias que sejam eficientes e baratas principalmente para remoção de baixas concentrações desses poluentes (NASCIMENTO et al., 2014a).

Dentre os mais variados tipos de tratamento há o destaque para a adsorção, processo muito eficaz para uma variedade de aplicações além de ser considerado um método econômico e eficiente para a remoção de íons metálicos de águas residuais (ISMAEL; MELEGY; KRATOCHVÍL, 2012). Os materiais que podem ser utilizados para adsorção apresentam variadas composições e origens, dentre estes as zeólitas têm ganhado interesse pela alta capacidade de troca iônica e sua versatilidade a modificações como a impregnação por elementos de interesse para aumento da eficiência e seletividade para certos poluentes.

Diversos estudos na literatura apresentam pesquisas que empregam zeólitas para a remoção de poluentes. Como Hildebrando (2012) que sintetizou a Zeólita Faujasita a partir de rejeito de caulim por método hidrotérmico para adsorção, principalmente em baixas concentrações do corante azul de metileno. Zanin et al. (2017) avaliou o uso da zeólita clinoptilolita natural como adsorvente para remoção de cobre, cromo e ferro presente em efluentes da indústria gráfica. Esaifan et al. (2019) sintetizou a partir de caulim contendo calcita, um compósito hidroxi-sodalita / zeólita cancrinita para utilizar como adsorvente para testes que demonstraram a remoção efetiva de quantidades significativas de Cu, Pb, Ni e Zn em solução.

2. OBJETIVO E RELEVÂNCIA DA DISSERTAÇÃO

Com o aumento demográfico e da industrialização houve a necessidade de manufaturas que utilizaram metais pesados para diversos fins. Atrelado a esse crescimento o descarte e emissão de resíduos e rejeitos, que tem sua disposição final nos compartimentos ambientais, com altas concentrações desses poluentes se tornaram preocupantes.

Devido à alta toxicidade, elevada densidade, alta solubilidade em meio aquoso, os metais pesados são passíveis de absorção pelos organismos vivos, entrando na cadeia alimentar (bioacumulação), gerando consequências graves ao meio ambiente e ao ser humano pela biomagnificação.

Atualmente, há diversas tecnologias para o tratamento de efluentes com as mais variadas concentrações de metais, entretanto, para o enquadramento dos níveis parametrizados pela legislação, existe a necessidade do emprego de mais de uma tecnologia, o que acaba tornando o processo oneroso.

Um dos processos que vem sendo estudados é a adsorção, no qual pode ser realizado por diversos materiais. Um desses tipos é a Zeólita que se mostra promissora, além da possibilidade de recuperação e utilização por diversos ciclos de tratamento.

O cádmio é um desses metais pesados que tem grande impacto ambiental devido a sua toxicidade e sua grande distribuição na água, ar e solo, pela introdução no ambiente a partir de fontes antropogênicas. Além disso, a interação química entre o Carbonato de Cálcio e o Cádmio tem se mostrado satisfatória em várias pesquisas.

O cádmio tem como principal aplicação a eletrodeposição de película protetora que aumenta a resistência à corrosão atmosférica dos objetos; é utilizado na fabricação de pilhas e baterias de níquel-cádmio, com uma vida útil superior às tradicionais; compõe as principais ligas de cádmio junto com a prata, o cobre ou o zinco, que são utilizadas em soldagem, em condutores elétricos e em joalheria; é utilizada junto com o grafite, devido à capacidade de adsorção de nêutrons térmicos, como barras para controlar a fissão em centrais nucleares; é usado na fabricação de telas de televisão, de células fotovoltaicas e em dispositivos de detecção de radiação; além disso, é empregado na produção de pigmentos para tintas, esmaltes e matérias plásticas (VÁSQUEZ, 2005).

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da remoção de íons cádmio a partir de solução aquosa utilizando Zeólitas impregnadas com carbonato de cálcio.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar Zeólitas faujasitas a partir da variação do sal de silício
- Realizar a caracterização estrutural, química e morfológica das Zeólitas;
- Realizar a precipitação química do CaCO₃ na superfície tanto das Zeólitas faujasitas sintetizadas quanto na Zeólita beta comercial;
- Realizar os testes de adsorção da solução sintética contendo Cádmio;
- Verificar a influência das variáveis no processo de adsorção: concentração inicial do metal, massa do adsorvente e tempo de contato;
- Avaliar o mecanismo de adsorção através das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, além da determinação da capacidade máxima de adsorção dos íons cádmio pelas Zeólitas;
- Determinar a taxa de adsorção dos íons Cádmio pelas Zeólitas frente aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

3. <u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>

3.1. CONTAMINAÇÃO E TOXICOLOGIA

Desde o final do século XIX, a humanidade entrou na era química caracterizada pela industrialização, uso de produtos químicos e desenvolvimento tecnológico. As consequências decorrentes do incremento e as interações destas substâncias eram desconhecidas, onde muitos efeitos incluíram mortes, doenças, desaparecimento de espécies e desequilíbrio na dinâmica dos ecossistemas; o que motivou a preocupação que agora existe sobre a contaminação química (SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Entende-se que contaminação é o aumento nos níveis naturais de certas substâncias e poluição é o resultado deste aumento, implicando em danos evidentes aos organismos vivos e, consequentemente, em riscos à saúde humana (BRAGA et al., 2005)

A contaminação desperta particular interesse porque se refere diretamente à saúde humana e situações como concentrações muito baixas de substâncias, aparentemente não deletérias, pode causar danos a médio e longo prazo quando a exposição ocorre por um tempo prolongado (SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013). Isto acontece provavelmente porque a maioria destas substâncias é imperceptível a olho nu, grande parte não tem propriedades organolépticas (cheiro, sabor, cor), encontram-se disponíveis com alguma facilidade e produzem sintomas pouco característicos, similares a inúmeras doenças (MUSTRA, 2009).

Dentre as inúmeras substâncias existentes que devem ser monitoradas e mantidas em determinadas concentrações, destacam-se os metais traço ou metais potencialmente tóxicos como Mercúrio, Chumbo, Arsênio, Cádmio etc.

3.2. METAIS PESADOS E AMBIENTE

Os metais são provavelmente o grupo de substâncias tóxicas mais antigo conhecido do homem. Supõe-se que o chumbo começou a ser utilizado perto do ano de 2000 a.C. O arsênio era obtido a partir da fundição do cobre e estanho e foi usado como elemento decorativo dos túmulos egípcios (MUSTRA, 2009).

Muitos dos metais com importância toxicológica nos nossos dias são conhecidos do homem há relativamente pouco tempo, cerca de 80 dos 105 elementos da tabela periódica são considerados metais, mas menos de 30 foram identificados como substâncias tóxicas (MUSTRA, 2009).

O problema atrelado aos metais pesados começa desde a sua definição, pois varia bastante entre os autores dos estudos relacionados. Mas uma metodologia bem difundida e adotada para caracterização do metal através do Massa específica que varia entre 3,5 e 7,0 gcm⁻³, Massa atômica elevada com o Sódio (Na) como referência (u=23) e Número atômico elevado, com o Cálcio (Ca) como referência (z=20) (LIMA & MERÇON, 2011; ALVER; METIN, 2012).

Na natureza, estão presentes nas rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, sendo transportados e redistribuídos através de processos naturais como intemperismo, erosão e ciclo das rochas em geral (KOBIELSKA et al., 2018). Fontes antropogênicas que aumentam a quantidade desses elementos na natureza incluem indústrias (metalurgia, química, nuclear), agricultura, transporte e outros (BURAKOV et al., 2018).

Os metais são elementos ou compostos químicos utilizados amplamente em várias áreas e atividades humanas desde a antiguidade, consequentemente, alterou-se os ciclos biogeoquímicos naturais destes, tornando-os um dos principais e mais perigosos contaminantes nos dias de hoje, configurando alguns como poluentes globais (como o chumbo e mercúrio), devido a sua presença ubíqua na biosfera, mesmo distante de fontes naturais ou antropogênicas (SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Quando a concentração destes metais pesados, lançados no meio ambiente por inúmeros processos industriais tais como os metalúrgicos, mineração, galvanoplastia, curtimento, petroquímicos, fundição, fabricação de fertilizantes, álcalis, pesticidas, pigmentos, explosivos, eliminação de resíduos sólidos, irrigação de águas residuais e outros é maior que os padrões estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes, inicia-se o processo de poluição e/ou contaminação do meio (VENEU; TOREM; PINO, 2013; GAUTAM et al., 2014; GUSIATIN et al., 2020; DING et al., 2021).

A contaminação de corpos hídricos por meio de efluentes industriais contendo metais traço é um dos problemas ambientais mais significativos devido a mobilidade desses elementos em ambientes aquáticos, sua toxicidade e persistência, uma vez que não podem ser degradados e dependem principalmente do pH, temperatura e composto formado (DEMIRBAS, 2008; GAUTAM et al., 2014; COELHO et al., 2014; ZARE; MOTAHARI; SILLANPÄÄ, 2018; KOBIELSKA et al., 2018).

Os metais traço (cádmio, mercúrio, cromo, cobalto, cobre, molibdênio, níquel, chumbo, estanho, titânio, vanádio ou prata) são substâncias com grande estabilidade química diante dos processos de biodegradação, de modo que os seres vivos não conseguem metabolizá-los, gerando contaminação por bioacumulação e efeito multiplicador na concentração do contaminante na cadeia alimentar (biomagnificação) (MANCERA-RODRÍGUEZ; ÁLVAREZ-LEÓN, 2006; GAUTAM et al., 2014; GUSIATIN et al., 2020).

No ser humano, os metais podem produzir vários efeitos, resultados da ação sobre moléculas, células, tecidos, órgãos ou mesmo sistemas inteiros, podendo limitar a absorção de outros nutrientes essenciais à atividade do organismo (VENEU, 2010; MANCERA-RODRÍGUEZ; ÁLVAREZ-LEÓN, 2006). A exposição a Pb, Cd ou As, por exemplo, metais que compartilham mecanismos semelhantes quanto a toxicidade podem interagir com o grupo sulfidrila de macromoléculas como enzimas e proteínas, atacando células fontes de espécies reativas de oxigênio, causando estresses oxidativos, e por seguinte, vários efeitos adversos no organismo (WANG; FOWLER, 2008).

A Figura 1 mostra o comportamento no organismo quando submetido a presença dos metais essenciais (a) necessários ao bom funcionamento fisiológico, mas que em concentrações elevadas no organismo humano podem agir toxicamente e os não essenciais (b)

que podem causar a morte, uma vez que são tolerados somente em baixíssimas concentrações (GONCALVES et al., 2021).



Figura 1 - Comportamento de metais no organismo: (a) essencial e (b) não essencial.

Dentre os metais considerados os maiores agentes tóxicos associados à poluição ambiental e industrial está o Cádmio, metal não essencial, ou seja, não possui nenhuma função biológica no organismo e apresenta toxicidade mesmo em concentrações muito baixas.

3.3. CÁDMIO

O elemento Cádmio (Cd) é um metal de cor branco-prateado, muito dúctil e maleável, com massa específica de 8,65 gcm⁻³, Massa atômica de 112,41 gmol⁻¹ e Número atômico de 48. É solúvel em ácidos, mas não em álcalis e em meio aquoso aparece principalmente como íon livre Cd²⁺ (VÁSQUEZ, 2005; VENEU, 2010).

Naturalmente, o cádmio é liberado em atividades vulcânicas e erosões naturais (LE CROIZIER et al., 2018). Devido à capacidade de corrosão, resistência à altas temperaturas, ótima condutividade elétrica e baixo ponto de fusão, o cádmio possui muitas aplicações industriais, configurando a mais significativa fonte antrópica de contaminação (CHA et al., 2013). Por isso ocorreram grande mudanças nos usos do cádmio pelo homem no decorrer dos anos, onde inicialmente era usado principalmente na galvanoplastia e em pigmentos ou como estabilizantes de plásticos (SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

A quantidade desse metal é aumentada no meio ambiente, pois é facilmente transferido, rapidamente oxidado, podendo formar diversos compostos dependendo das substâncias envolvidas no compartimento ambiental (JULIN et al., 2012; JULIN et al., 2012a LEWIS et al., 2018).

Como relatado no item 3.1 uma substância é considerada tóxica quando possui potencial para provocar efeito adverso à saúde. Para o cádmio, cuja principal característica metabólica é sua meia-vida biológica extremamente elevada (20 a 40 anos), resulta em uma acumulação virtualmente irreversível do metal no organismo ao longo da vida causando muitos efeitos indesejados em seres humanos, plantas e animais (OLIVEIRA; MAINIER; FERNANDES, 2011; OLMEDO et al., 2017; DING et al., 2021).

Durante o período de exposição ao Cd, o teor no sangue é o indicador biológico, pois concentra-se no plasma, até alcançar os glóbulos vermelhos do sangue, e se dirige para os rins e figado (SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013; OLMEDO et al., 2017; PRATTI et al., 2019). Nos tecidos está principalmente ligado à metalotioneína, proteínas citosólicas, cuja função biológica é a regulação de metais essenciais e a detoxificação de metais tóxicos(INÁCIO, 2006).

Este elemento é capaz de alterar a ação de enzimas no cérebro e está associado a doenças neurodegenerativas como Alzheimer e Parkinson (BRANCA; MORUCCI; PACINI, 2018); pode ter efeito teratogênico, agindo como disruptor endócrino, afetando os sistemas reprodutivo e o desenvolvimento de crianças geradas por mães contaminadas (KIPPLER et al., 2009; KIPPLER et al., 2012; JULIN et al., 2012;); pode causar nefropatia diabética, hipertensão, doença arterial infarto do miocárdio e anemia; diminuição da função pulmonar, com edemas e lesões permanentes ou fatais nos pulmões e enfísema (PRATTI et al., 2019; OLIVEIRA; MAINIER; FERNANDES, 2011), além de efeitos carcinogênicos (SATARUG et al., 2010), formação de catarata nos olhos, atrofia muscular porosidade nos ossos e Itai-itai, uma forma de osteomalácia renal que atinge os rins e ossos (OLIVEIRA; MAINIER; FERNANDES, 2011).

No ambiente, tende a se concentrar nos solos e nos sedimentos de sistemas aquáticos, tornando-se disponível ao sistema radicular e tecidos das espécies; aumentando o risco de transferência, por meio da cadeia alimentar, para seres humanos e animais (VIEIRA et al., 2015).

Dentre os efeitos mais comuns da toxicidade de cádmio em plantas pode-se destacar o rápido declínio da capacidade de absorção, acúmulo pelas raízes causando deficiências minerais, inibindo seu crescimento e consequentemente o das partes aéreas, forte influência sobre a produção de biomassa pela redução no acúmulo de matéria seca, alterações nas atividades de enzimas-chave de várias rotas metabólicas, da glicólise e da assimilação do sulfato acarretando a redução generalizada do metabolismo, diminuição da transpiração e da fotossíntese, aumento da taxa respiratória e clorose foliar (SOUZA et al., 2009; SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013; VIEIRA et al., 2015).

Animais expostos de forma crônica apresentaram uma nefropatia muito similar à observada no homem, enfisema pulmonar, alterações no metabolismo do cálcio, danos hepáticos e efeitos no pâncreas e no sistema cardiovascular e também produziu efeitos embriotóxicos, teratogênicos e carcinogênicos (OLIVEIRA; MAINIER; FERNANDES, 2011; SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Atualmente, o principal uso do cádmio é na fabricação de baterias de níquel-cádmio, eletrodeposição de película protetora para resistência à corrosão atmosférica, de células fotovoltaicas e em dispositivos de detecção de radiação, nas centrais nucleares para controlar o processo de fissão, na fabricação de telas de televisão, trabalhos de soldagem (VÁSQUEZ, 2005; VENEU, 2010; CHA et al., 2013; GUSIATIN et al., 2020).

A partir de 1990 houve significativa diminuição do uso industrial do Cádmio nas atividades industriais associada à adoção de limites mais rigorosos para o lançamento dos efluentes e legislações restringindo seu uso em alguns países (SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013) devido sua toxicidade já comprovada.

Em 1997 foi instituída a Política Nacional de Recursos Hídricos, expressa na Lei nº 9.433 instrumentos de planejamento estratégico da bacia hidrográfica a melhoria da qualidade e da quantidade de água em médio e curto prazos como meta a ser perseguida em todas as esferas, o que inclui ferramentas para os usos de recursos hídricos para lançamento em corpo de água de esgotos e demais resíduos líquidos ou gasosos, tratados ou não, com o fim de sua diluição, transporte ou disposição final requerida (BRASIL, 1997).

Em maio de 2021 o Ministério da Saúde publicou a Portaria GM/MS nº 888 que altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5 de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade e o padrão de potabilidade da água. Outrossim estabelece em seu anexo 9 o valor máximo permitido (VMP) 0,003 mgL⁻¹ de Cádmio como parâmetro para potabilidade da água para consumo humano (BRASIL, 2021).

Todas estas objetivam melhorias para o avanço da legislação ambiental, atribuindo limites para a presença de metais potencialmente tóxicos nos recursos hídricos brasileiros e determinam valores máximos permitidos (VMP) das concentrações para os metais. Cerca de 17.000 toneladas de Cd são utilizadas na indústria anualmente, das quais apenas 5% são recuperadas; em águas residuais das indústrias química e metalúrgica, as concentrações variam de 0,1 a 100 mgL⁻¹ (GUSIATIN et al., 2020).

A Organização Mundial de Saúde considera tolerável uma ingestão eventual de até 7µgkg-1 de cádmio pelo período de uma semana (FAO/WHO, 1972; VIEIRA et al., 2015), o que pode ocasionar efeito agudo, e sua dose letal em humanos está entre 350 a 500 mg (OLIVEIRA; MAINIER; FERNANDES, 2011). É recomendado medidas de controle a serem adotadas quando as concentrações de Cd na urina e no sangue de pessoas expostas excedem 5 µgg-1 em creatinina e 5 ugL-1 em sangue total (SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

No Brasil, o CONAMA através da Resolução nº 357 de 2005 classificou os corpos de água fornecendo diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabeleceu condições e padrões de lançamentos de efluentes, em 2011 esta foi complementada e alterada parcialmente pela Resolução CONAMA nº 430, que determina as condições, parâmetros e padrões de lançamentos de efluentes em corpos de água receptores e define diretrizes para a gestão dos mesmos (BRASIL, 2005, BRASIL, 2011).

Segundo o artigo 16 da Resolução CONAMA nº 430, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor em concentrações máximas de 0,2 mgL⁻¹ de Cádmio (BRASIL, 2011).

Vários corpos hídricos certamente já foram usados como receptores de despejos contendo metais, portanto existem razões tecnológicas pelas quais os metais potencialmente tóxicos precisam ser removidos das águas residuais, pois podem ainda interferir no tratamento de efluentes biológicos e na estabilização bioquímica do lodo gerada em alguns processos de tratamento. Por isto se faz necessário pesquisas que visem remediar e descontaminar a água de forma eficiente, independente de seus diversos fluxos, buscando economia e sustentabilidade (COELHO et al., 2014; GUSIATIN et al., 2020; CORRÊA, 2021).

3.4. TRATAMENTOS CONVENCIONAIS PARA REMOÇÃO DE METAIS

Todas as indústrias devem tratar seus efluentes com fins de redução dos teores de seus contaminantes, para posteriormente serem descartados nos corpos receptores, por razões legais e ambientais (VENEU, 2010; GUSIATIN et al., 2020). Dependendo da natureza e da característica do efluente final, vários são os processos disponíveis para sua descontaminação, por isso as estações de tratamento de efluentes (ETE's) têm sido planejadas de acordo os poluentes encontrados.

Existem diversos métodos convencionais com técnicas para redução dos teores de metais de efluentes, dentre estes podemos destacar: precipitação química, troca iônica, separação por membranas, técnicas eletroquímicas, oxidação, extração por solvente, fotocatálise e flotação (KARGI; CIKLA, 2007; TAGLIAFERRO et al., 2011; VENEU; TOREM; PINO, 2013; JI et al., 2012; COELHO et al., 2014; CHEN et al., 2017). Contudo elas apresentam desvantagens tais como geração de resíduos, baixa eficiência de remoção e custo elevado, especialmente ao tratar grandes quantidades de efluentes (CORRÊA, 2021).

Por outro lado, a adsorção tornou-se popular e vem sendo amplamente utilizado para este fim permitindo a utilização de materiais adsorventes como as zeólitas naturais e sintéticas, ganhando importância como um processo de separação e purificação nas últimas décadas (CORRÊA, 2021).

Na Figura 2 é apresentado um resumo dos diferentes processos físico-químicos empregados para efluentes inorgânicos evidenciando suas vantagens e desvantagens (VENEU, 2010).

| Tipo de Tratamento | Alvo da Remoção | Vantagens | Desvantagens |
|-------------------------|---------------------------------------|---|--|
| Precipitação química | Metais pesados, metais divalentes | Baixo custo de capital, operação simples | Geração de lodo, custo extra com disposição |
| | | | do lodo |
| Coagulação/floculação | Metais pesados, sólidos suspensos | Tempo curto para remover sólidos suspensos, | Geração de lodo, custo extra com disposição |
| | | ajuste de lodo aprimorado | do lodo |
| Redução química | Metais pesados, metais polivalentes | Baixo custo de capital, operação simples, | Custo elevado com agentes químicos, |
| | | equipamentos modulares | efluente final contendo agentes oxidantes |
| Troca iônica | Componentes dissolvidos, cátions/ | Não gera lodo, consumindo menos tempo | Nem toda resina de troca iônica é satisfatória |
| | Ânions | | para remoção de metal, custo alto de capital |
| Separação por membrana | | | |
| Ultrafiltração | Componentes com alto peso | Pequeno espaço requerido | Custo operacional alto, propenso a obstrução |
| | molecular (1000-10000 Da) | | da membrana |
| Nanofiltração | Sais de sulfato e dureza de íons como | Menores pressões que RO (7-30 bar) | Caro, propenso a obstrução da membrana |
| | Ca (II) e Mg (II) | | |
| Osmose reversa | Componentes orgânicos e inorgânicos | Taxa de remoção alta, capaz de resistir a altas | Consumo de energia alto devido a alta pressão |
| | | temperaturas | requerida (20-100 bar), suscetível a obstrução |
| | | | da membrana |
| | | Não gera grandes quantidades de lodo, | |
| Técnicas eletroquímicas | Componentes dissolvidos, cátions/ | recuperação do metal | Eficiência reduzida em concentrações altas, |
| | Ânions | · | custo elevado |
| Adsorção | Metais pesados, compostos orgânicos | Não gera lodo, operação simples | Custo alto do adsorvente |
| Flotação | Metais pesados, sólidos suspensos | Custo baixo, curto tempo de | Tratamentos subseqüentes são requeridos |
| | | retenção hidráulica | para obter uma remoção eficiente |

Figura 2 - Resumo dos diversos métodos de tratamento físico-químicos empregados para efluentes inorgânicos.

Fonte: VENEU, 2010.

3.5. ADSORÇÃO

O processo de adsorção é uma tecnologia para tratamento de efluentes muito útil, simples, econômica, eficiente, ecologicamente correta e por isso pode ser usada para uma variedade de aplicações e tem sido estudada, aperfeiçoada e implementada cada vez mais devido aos seus numerosos benefícios (JI et al., 2012).

Dentre estas vantagens podemos ressaltar os possíveis custos reduzidos quanto ao material requerido, possibilidade de reaproveitamento/regeneração do adsorvente e altas eficiências de remoção, retenção seletiva e reversível de cátions metálicos de águas residuais (NASCIMENTO et al., 2014; COELHO et al., 2014; CORRÊA, 2021).

O processo de adsorção é caracterizado por transferência de massa, onde um material presente em um fluido, chamado de adsorvato ou adsorbato, se deposita em uma superfície, chamada de adsorvente ou adsorbente (TEIXEIRA, 2020; CORRÊA, 2021).

As características próprias tanto do adsorvente quanto do adsorvato e as condições operacionais durante o processo de adsorção são importantes para obtenção dos resultados favoráveis (COONEY, 1998; NASCIMENTO et al., 2014; KARGI; CIKLA, 2007), portanto, as principais variáveis envolvidas no processo quanto:

• o adsorvente são: (i) tamanho do poro, (ii) massa específica, (iii) área superficial, (iv) hidrofobicidade e, no caso das zeólitas, o teor de Al na estrutura;

o adsorvato, pode-se destacar: (i) a solubilidade e energia de hidratação, (ii) tamanho da molécula e do seu íon hidratado, (iii) eletronegatividade, (iv) valência, (v) formação de espécies químicas com outros íons em solução, e (vi) acidez ou basicidade; e

• (i) temperatura, (ii) pH, (iii) tempo de contato, (iv) concentração do adsorvente e adsorvato e (v) natureza do adsorvente que se utiliza.

Geralmente, quanto maior a área superficial do adsorvente, maior são os sítios ativos disponíveis para interação com os íons adsorvatos, o que facilita o processo de adsorção e justifica o fato de que os materiais porosos são interessantes como adsorventes (CORRÊA, 2021).

Há muitos materiais utilizados nos processos de adsorção para remoção de metais traço (JI et al., 2012), alguns mais utilizados convencionalmente como as resinas de troca

iônica, carvão ativado, um método bem conhecido, porém o alto custo restringe o seu uso e os alternativos como: subprodutos e resíduos de processos agroindustriais, agroindustriais; sílica, Zeólitas, argila, TiO₂, quitosana, levedura, bactérias, , lodos de ETE's e compósitos que têm sido avaliados devido a sua alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e vantagem econômica (TAGLIAFERRO et al., 2011; JI et al., 2012; COELHO et al., 2014).

O estudo destes materiais desperta cada vez mais interesses, e dentre os possíveis adsorventes, as Zeólitas vem sendo notada devido algumas de suas propriedades intrínsecas (estabilidade térmica, porosidade, sítios de troca iônica, elevada área superficial, entre outras), e suas aplicações como trocadores iônicos, adsorventes e catalisadores na indústria petroquímica (SILVA et al., 2015), exibem alta eficiência na captação de metais traço, uma vez que esses materiais apresentam uma rede porosa com grande disponibilidade de sítios ativos que podem ser acessados por vários adsorvatos (MISAELIDES, 2011; IRANNAJAD; HAGHIGHI; MOHAMMADJAFARI, 2016) e ainda podem ser modificadas de forma controlada, quando apropriadamente planejada, para aumentar a eficiência e desempenho de processos específicos, como é o objetivo da presente pesquisa.

3.5.1. Mecanismo de Captação

A adsorção pode ser classificada pela especificidade das forças de ligação expressa pela entalpia, onde fisissorção ou adsorção física acontece por interações fracas (entalpia entre - 8 kJg⁻¹mol⁻¹ e -20 kJg⁻¹mol⁻¹) e quimissorção ou adsorção química quando há troca ou compartilhamento de elétrons (com valores entre - 40 kJg⁻¹mol⁻¹ e - 800 kJg⁻¹mol⁻¹) (NASCIMENTO et al., 2014b; TEIXEIRA, et al. 2019), conforme demonstrado na Figura 3.



Figura 3 - Representação simplificada da fisissorção e quimissorção.

Fonte: CORRÊA, 2021.

A adsorção física ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente devido à existência de forças de van der Walls (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), possuindo caráter reversível (MARRA JUNIOR, 2013; RIBAS, 2016, CARLOS, 2020).

Na adsorção química ou quimiossorção ocorre efetiva reação química entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Isto faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares) (MARRA JUNIOR, 2013; RIBAS, 2016, CARLOS, 2020).

As moléculas adsorvidas podem se acomodar sobre a superfície do adsorvente em uma única camada (monocamada) ou em várias camadas (multicamada), conforme exibido na Figura 3.

Na fisissorção, a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato e além desta, outras podem ser depositadas. É um fenômeno rápido e permite a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso denominado dessorção.

3.5.2. Variáveis do Processo de Adsorção

Conhecer os fatores de influência e os valores ótimos do processo de adsorção permite a máxima eficiência na utilização da técnica. Por isso ao longo desde item serão abordadas asas principais variáveis que serão empregadas no presente estudo.

3.5.2.1. Efeito do pH inicial da solução

Uma das variáveis que deve ser controlada constante e efetivamente é o pH, visto que ele é o grande responsável pelo equilíbrio das cargas opostas do adsorvato e do adsorvente, pois dependendo do pH pode haver associação ou dissociação dos íons H⁺ e OH⁻ influenciando assim nas interações dos sítios ativos e o meio.

De acordo com Chen et al. (2017) o pH afeta significativamente a carga superficial do adsorvente, bem como a especiação dos metais na solução, além de influenciar grandemente a eficiência de remoção de íons metálicos da solução por adsorvente mineral sintético.

3.5.2.2. Dosagem do adsorvente e adsorvato

A dosagem do adsorvente impacta a eficiência do processo adsortivo, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros e dos grupos funcionais presentes na superficie (NASCIMENTO et al., 2014b).

Há uma forte dependência entre a interação adsorvente-adsorvato e o número de sítios ativos disponíveis na superfície do sólido adsorvente (MAHMOOD et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2014b). Com o aumento da dosagem de adsorvente, em geral, mais sítios ativos são disponibilizados para a adsorção, entretanto, o aumento significativo da massa do adsorvente pode conduzir a agregação de partículas diminuindo a área efetiva de adsorção.

Com o incremento da concentração do adsorvato, uma força motriz é gerada de maneira suficiente para superar a resistência à transferência de massa da solução para o sólido, o que facilita o acesso e difusão dos íons metálicos aos sítios ativos internos do material adsorvente (TEIXEIRA et al., 2019).

Em geral, elevadas concentrações de adsorvato levam a uma rápida saturação dos sítios ativos do adsorvente, diminuindo a eficiência do processo (PAVLOVIĆ et al., 2014; CHENG; LI; LIU, 2017; MAHMOOD et al., 2017).

Portanto, a relação das duas variáveis permite a investigação dos mecanismos de transporte intrapartícula a fim de promover a melhor interação entre os íons metálicos e a superfície do adsorvente. Dessa forma as dosagens podem ser controladas para obtenção da melhor taxa de adsorção, evitando assim saturação rápida dos sítios ativos do material, que pode implicar na agregação de partículas, para maior eficiência do processo adsortivo (GONCALVES et al., 2021).

3.5.2.3. Tempo de contato

O tempo de contato é o fator que indica o comportamento cinético da adsorção. Determina o tempo necessário para se atingir o patamar máximo de adsorção, pois os sítios ativos se tornam saturados, graficamente representado pelos platôs das plotagens da quantidade de adsorvato/quantidade de adsorvente em função do tempo (PRATTI et al., 2019).

3.5.3. Isotermas de Adsorção

A adsorção ocorre até que os componentes a serem removidos do efluente por adsorção, como os metais pesados, fluam do meio aquoso para a superfície do adsorvente, de maneira que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante, onde esse ponto estabelece o estado de pseudo equilíbrio é definida como a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_e) (CORRÊA, 2021).

Por isso, ao estudar os métodos de remoção de contaminantes por adsorção, é essencial compreender o equilíbrio de adsorção. A partir da aplicação de modelos com equações de isotermas, a relação qe versus Ce pode ser ajustada e expressa matematicamente para calcular a capacidade máxima de adsorção de um material, um dos parâmetros mais importantes para avaliar a utilização deste como adsorvente (CORRÊA, 2021).

Portanto, isotermas de adsorção são gráficos que representam a relação de equilíbrio entre a concentração de soluto na fase líquida (C_e), representada no eixo x, e a capacidade de adsorção (q_e), representada no eixo y, a uma dada temperatura (CORRÊA, 2021).

A Figura 4 ilustra alguns perfis de isotermas de adsorção.





Fonte: Adaptado de Veneu (2010).

Para Corrêa (2021), uma isoterma com perfil linear mostra que existe uma relação proporcional entre q_e e C_e ; com perfil favorável, informa que q_e aumenta proporcionalmente a C_e , mas não de uma forma linear; uma de perfil extremamente favorável, mostra que q_e é alta mesmo em baixas C_e ; e por fim o perfil desfavorável: revela que q_e é baixa mesmo para uma alta C_e .

A isoterma de adsorção representa o contato do adsorvente com a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio, para determinação da quantidade de material adsorvido (TAGLIAFERRO et al., 2011), a Figura 5 apresenta um esquema do sistema de adsorção em equilíbrio demonstrando o comportamento dos sítios ativos do adsorvente na adsorção do adsorvato bem como a relação entre q_e e C_e .





Fonte: Adaptado de Veneu (2010).

Diversas isotermas de adsorção usadas originalmente para a adsorção da fase gasosa são disponíveis e adotadas prontamente para correlacionar equilíbrios de diferentes sólidos (íons contidos em soluções aquosas) por diferentes materiais sorventes. As mais amplamente utilizadas entre elas são as equações de Langmuir e de Freundlich (VENEU, 2010; TAGLIAFERRO et al., 2011). Em 1916 o modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para representar a adsorção química, num sistema sólido-gás. Mas este modelo pode ser empregado para descrever a adsorção de solutos em soluções líquidas (VENEU, 2010).

O modelo de Langmuir pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza a aquelas que envolvem ligação combinação química, e uma representação simples do mecanismo de adsorção, partindo das seguintes hipóteses (VENEU, 2010; CORRÊA, 2021):

- O sistema é ideal;
- A superfície do adsorvente contém um número definido de sítios de adsorção;
- A energia liberada na adsorção de cada espécie é a mesma sobre a superfície e independente das outras espécies;
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida;
- As moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada e é reversível (ocorre adsorção e dessorção).

Admitindo que a atividade dos sítios ativos é proporcional à sua concentração e que o número total de sítios de adsorção é constante, tem se a Equação 1 de Langmuir (VENEU, 2010; CORRÊA, 2021):

$$q_e = \frac{q_{max}.K_L.C_e}{1 + K_L.C_e}$$

Onde:

 q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mgg⁻¹);

 q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mgg⁻¹);

k_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (Lmg⁻¹);

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mgL⁻¹).

3.5.3.2. Isoterma de Freundlich

Em 1907, Freundlich propôs uma equação puramente empírica para adsorção de gases em superfícies sólidas que é comumente usada para descrever as características de adsorção em carvão ativado usado em tratamento de águas e rejeitos líquidos (VENEU, 2010).

Este modelo é empírico e pode ser aplicado a sistemas não ideais, considera a existência de uma estrutura em multicamadas, superfícies heterogêneas, ou seja, não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção, correspondendo a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes, em outros termos, sítios não uniformes, podendo assim ser aplicado a sistemas não ideais (VENEU, 2010; NASCIMENTO et al., 2014b; CORRÊA, 2021).

A Equação 2 representa a isoterma de Freundlich (VENEU, 2010; CORRÊA, 2021):

Equação 2
$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Onde:

qe é a quantidade de soluto adsorvido por litro de solução (mgL⁻¹);

Ce é a concentração de equilíbrio em solução (mgL⁻¹);

1/n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

 K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L. mg⁻¹).

3.5.4. Cinética de Adsorção

Os estudos cinéticos do processo de adsorção são importantes para determinar a taxa de remoção de determinado poluente ao longo do tempo, buscando sempre a máxima eficiência do processo, sendo estas muitas vezes utilizada para cálculo dos reatores (VENEU, 2010).

Por ser de natureza físico-química, a adsorção envolve fluxo de energia entre sistema e vizinhança, onde energia é liberada conforme forças atrativas atuam permitindo o recobrimento da superfície do adsorvente por espécies com as quais tem afinidade, os adsorvatos (CORRÊA, 2021).

Assim é de interesse reconhecer a cinética de adsorção e determinar seus coeficientes fenomenológicos, caracterizando o transporte do adsorvato do seio da solução até os sítios de adsorção dos sorventes (VENEU, 2010).

A cinética da adsorção é influenciada pelas variáveis descritas no item 3.5.2: concentrações iniciais de sorvato, sorvente, tamanho de partículas, velocidades de agitação, valores de pH e temperatura.

Logo, a adsorção geralmente é um processo espontâneo, e a quantidade de energia liberada irá depender da intensidade de forças atrativas atuando no meio. Os parâmetros termodinâmicos mais importantes nesse processão são: constante de equilíbrio (Ke), variação da energia de Gibbs (ΔG°), variação da entalpia (ΔH°) e variação da entropia (ΔS°) (NASCIMENTO et al., 2014b; CORRÊA, 2021).

A cinética de adsorção pode ocorrer por diferentes processos, como: transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície (NASCIMENTO et al., 2014b; CORRÊA, 2021).

Existem dois métodos para analisar os dados cinéticos experimentais, o integral e o diferencial; o primeiro exige que se estabeleça um mecanismo de reação hipotético, o que não é necessário no segundo, que pode ser utilizado a partir dos dados de adsorção gerados na pesquisa e confrontando os mesmos com modelos cinéticos já consolidados (VENEU, 2010).

Portanto dentre os dois métodos para a presente pesquisa, os modelos cinéticos diferenciais foram investigados para determinação do mecanismo de adsorção, sendo estes o de pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem.

3.5.4.1. Pseudo-primeira ordem

O modelo de Lagergren foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de adsorção de um sistema sólido-líquido, e é o mais utilizado para determinar a taxa de adsorção de um soluto em uma solução líquida, podendo ser representado pela seguinte Equação 3 integrada e linearizada (VENEU, 2010):

Equação 3
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

Onde:

 q_e é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mgg⁻¹); q_t é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo "t" (mgg⁻¹); k_1 é a constante de velocidade da reação de pseudo primeira ordem (min⁻¹).

3.5.4.2. Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do sorvente, mas ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção, e pode ser descrita pela Equação 4 integrada e linearizada (VENEU, 2010):

Equação 4
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e^2}} + \frac{t}{q_e}$$

Onde:

qe é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mgg⁻¹);

qt é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo "t" (mgg⁻¹);

 k_2 é a constante de velocidade da reação de pseudo segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹).

3.6. ZEÓLITAS

As Zeólitas englobam muitos minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns (LUZ, 1995). São definidas classicamente como aluminossilicatos hidratados cristalinos compostos de tetraedros do tipo TO_4 (T = Si, Al etc.) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio com metais alcalinos ou alcalinos terrosos como compensadores de carga, estruturados em redes cristalinas tridimensionais, altamente ordenada, porosa com propriedades físico-químicas importantes: como troca catiônica, peneiramento molecular, adsorção e acidez (LUZ, 1995; CHEN et al., 2017).

A palavra "Zeólitas" originou-se do grego, onde *zeo* significa ebulir e l*ithos* pedra. As Zeólitas representaram por vários anos uma família de minerais naturais, que ao serem aquecidas aparentavam "ebulir", pela dessorção da água fisissorvida com o aumento da temperatura (SÁ, 2017; BORTOLATTO, 2019).

Em 1756 o barão sueco Axel Crönstedt descreveu inicialmente esse tipo de mineral, mas somente a partir de 1920, Seelinger, Weigel e Steinhoh foram os primeiros a constatar que a Zeólitas chabazita adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores, o que despertou interesse industrial devido as suas propriedades de sorção e troca iônica (BORTOLATTO, 2019). Em 1932 McBain criou o conceito de peneira molecular (LUZ, 1995; SÁ, 2017). Muitas Zeólitas sintéticas foram descobertas e introduzidas comercialmente como adsorventes e catalisadores sendo aplicadas em processos aproveitando suas propriedades de seletividade de forma (SÁ, 2017).

Em 1980, já haviam sido identificadas 40 Zeólitas naturais e, em 1990, já se conheciam 10.000 patentes relacionadas (BORTOLATTO, 2019). No momento atual, são conhecidas cerca de 800 diferentes Zeólitas, que podem ser classificadas em 119 tipos de estruturas, geralmente referenciando ao nome do mineral de origem. Esses códigos estão listados no livro *Atlas of Zeolites Framework Types*, publicado pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA, 2019).

As Zeólitas são aplicadas em diversos processos tais como; separação de gás e polimerização, como catalisador em reações com moléculas orgânicas, sendo as mais importantes craqueamento catalítico, isomerização e síntese de hidrocarbonetos. Todavia, seu maior uso industrial deve-se a sua propriedade de troca-iônica, sendo empregada na fabricação de detergentes e sabões e, é capaz ainda, de remover íons radioativos de água contaminada, como demonstrado no acidente industrial de Chernobyl (ALMEIDA, 2017).

3.6.1. Características químicas e estruturais

As principais utilizações das Zeólitas estão relacionadas com a sua estrutura e as modificações químicas que podem ser feitas devido às propriedades desses materiais.

Com a troca dos átomos de Si⁴⁺ por Al³⁺, tem-se a geração de uma carga negativa remanescente, em decorrência a rede fica carregada negativamente. Todavia, a estrutura do sólido pode ter sua carga novamente neutralizada a partir da presença de cátions de compensação M⁺, como cátions metálicos, que se distribuem em sua estrutura de forma a minimizar a energia livre do sistema formado, dependendo da temperatura utilizada durante o tratamento térmico das espécies catiônicas envolvidas e do grau de hidratação da Zeólitas (PRATTI et al., 2019; GONCALVES et al., 2021; TEIXEIRA, 2020).

A Figura 6 (A) apresenta uma estrutura puramente silícica, enquanto Figura 6 (B) apresenta a substituição isomórfica por Al³⁺.

Figura 6 - Efeito da substituição de átomo de Si por átomo de Al. Em (A) a carga está eletricamente neutra, contendo apenas átomos de silício. Porém a troca de um átomo Si por Al gera uma carga negativa, compensada por um cátion, mostrado em (B).



Fonte: TEIXEIRA, 2020

Com a substituição isomórfica uma função bastante relevante é originada, a grande capacidade de troca catiônica (CTC) das Zeólitas, expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca. Esta propriedade é influenciada por algumas variáveis como a natureza, tamanho e carga do cátion; a concentração e o ânion associado ao cátion em solução; o pH e a temperatura da solução e a estrutura cristalina da Zeólita (ALMEIDA, 2017).

O processo de crescimento estrutural inicia-se a partir de um tetraedro TO₄ isolado até a formação de sua estrutura tridimensional final. Esse tetraedro é a base primária das Zeólitas. O agrupamento de um pequeno número de tetraedros gera unidades secundárias de construção. A terceira e última ramificação é formada pelas diferentes formas com que as unidades secundárias se agrupam entre si, que por fim formam uma estrutura tridimensional contendo poros interconectados e canais (LACERDA, 2015).

A Figura 7 demonstra algumas estruturas zeolíticas e seus sistemas de poros, que são formados através de condições diferentes de síntese, governando o encadeamento dos tetraedros de aluminossilicatos à formação de estruturas específicas (WEITKAMP, 2000).


Figura 7 - Estruturas selecionadas de quatro tipos de Zeólitas (de cima para baixo: zeo X, Y; zeo ZSM-12, zeo ZSM-5 e zeo ZSM-22) e seus sistemas de microporos e dimensões.

Fonte: Retirado e adaptado de WEITKAMP, 2000.

Esse tipo de estrutura microporosa confere às Zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa, o que permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos de forma limitada pelo diâmetro dos poros das Zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma Zeólitas a outra (LUZ, 1995).

Segundo Almeida (2017) a fórmula estrutural de uma Zeólitas é baseada na cela unitária cristalográfica; a menor unidade da estrutura, representada pela Fórmula 1:

Fórmula 1 Mx/n {(AlO₂) x (SiO₂)y}* wH₂O

Onde:

n é a valência do cátion M;

w designa o número de moléculas de água; e

x e y representam o número de tetraedros de alumínio e silício, respectivamente, por cela unitária.

Pela regra de *Löwenstein*, é impossibilitada a existência de dois tetraedros de alumínio (Al-O-Al) ligados continuamente, ou seja, toda Zeólitas apresenta SAR ≥ 1 (razão molar Si/Al), normalmente, y/x situa-se entre valores de 1-5, caso a fração se encontra entre 10-100, a Zeólitas é designada como tendo alto teor de sílica (ALMEIDA, 2017).

3.6.2. Síntese

Para que uma Zeólitas seja sintetizada é necessário a adição de uma fonte de alumínio, uma fonte de silício, um agente mineralizante, usualmente hidróxidos, e um direcionador de estrutura da Zeólita desejada. (ALMEIDA, 2017; BORTOLATTO, 2019). Determinadas sínteses exigem agitação lenta; outras, vigorosa, e em sua conclusão podem ocorrer variadas condições de tempo, temperatura e pressão. A complexidade de formação de um Zeólitas é muito elevada (VICENTE, 2015).

Por isso vários fatores são determinantes durante a síntese: a natureza dos reagentes, concentrações molares, compostos orgânicos utilizados, sementes e solventes (VICENTE, 2015; ALMEIDA, 201).

O procedimento para síntese das Zeólitas pode ser descrito em 5 etapas (ALMEIDA, 2017):

- Reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados na presença de cátions, usualmente em pH elevado; meio básico;
- 2. A mistura reacional aquosa é aquecida acima de 100°C em autoclaves seladas;
- Por algum tempo depois da elevação da temperatura os reagentes continuam amorfos;
- 4. Depois do período de indução, Zeólitas na forma cristalina pode ser detectada;
- 5. Gradualmente, todo o material amorfo é substituído por cristais de Zeólitas, os quais serão recuperados por filtração, lavagem e secagem.

As etapas de síntese das Zeólitas são divididas em polimerização, despolimerização e nucleação. O mecanismo de cristalização tem três etapas: a indução; a nucleação; e o crescimento dos cristais (BORTOLATTO, 2019). A natureza é especialmente influenciada por fatores cinéticos de nucleação, etapa crucial que determina o produto final na síntese de uma Zeólita (VICENTE, 2015; ALMEIDA, 2017).

Descrevendo melhor os mecanismos de cristalização temos a reorganização da fase amorfa implica em uma ordenação estrutural prévia. Deste modo, inicia-se a nucleação. Esta ocorre pela propagação de estruturas periódicas, iniciando o crescimento dos cristais. Nesta fase, o processo de cristalização torna-se energeticamente favorável, possibilitando que espécies simples dissolvam-se e passem para a fase líquida. Então, o núcleo é formado e produtos cristalinos podem ser observados (VICENTE, 2015; ALMEIDA, 2017).

3.6.3. <u>Tipos de Zeólita (dimensionamento dos poros – Exemplos aplicação)</u>

Existem Zeólitas naturais e sintéticas, devido as impurezas e a forma dificultada de trabalho com a Zeólitas naturais, a preferência pela sintética se sobressai na indústria, portanto esta tem investido na produção de Zeólitas sintéticas de acordo com a manipulação de interesse para aumento da eficiência do uso necessário.

São sintetizadas a partir de composições e condições de temperatura e pressão prédeterminadas, possibilitando o controle dos parâmetros de síntese e permitindo a obtenção de um material uniforme (BORTOLATTO, 2019). As Zeólitas sintéticas apresentam capacidade de troca catiônica, bem como dimensões de canais e cavidades pré-estabelecidas. As inúmeras formas de combinação de espécies químicas na composição das Zeólitas levaram à busca de novas estruturas em laboratório, surgindo, assim, as Zeólitas A, X, Y, ZSM-5, mordenita e suas respectivas formas modificadas (LUZ, 1995).

As Zeólitas podem ser distinguidas de diversas formas, e uma das mais importantes está relacionado aos poros, pois estas apresentam uma distribuição uniforme de diâmetro de poros e a largura destes são compatíveis com dimensões moleculares geralmente arranjo regular de microporos (ZHANG et al., 2017).

Os poros são classificados de acordo com o tamanho que possuem, seguindo a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), que distingue os poros em (ZHANG et al., 2017), onde *d* é o diâmetro do poro:

- microporos (*d*< 2 nm);
- mesoporos ($2 \le d \le 50$ nm); e
- macroporos (d > 50 nm).

3.6.3.1. Zeólita Faujasita

Dentre as várias Zeólitas conhecidas e catalogadas, aquelas com estrutura do tipo faujasita (Fau), como a Zeólitas Y, são de grande interesse devido à sua relevância para os processos industriais (BORTOLATTO, 2019).

A família faujasita se encontra entre as Zeólitas com maior capacidade adsortiva devido a sua elevada área superficial, volume e diâmetro de poros, além do alto teor de Al em sua estrutura cristalina (GONCALVES et al., 2021). A Zeólitas X foi sintetizada pela primeira vez na forma sódica em 1949 por Barrer e Milton. Em 1954, o cientista Breck sintetizou e patenteou a Zeólitas Y. O mineral faujasita foi descoberto em 1844 por mineralogistas franceses e a única diferença entra a Zeólitas natural e a artificial é a composição de rede (ALMEIDA, 2017).

A Zeólitas natural faujasita é isoestrutural das Zeólitas sintéticas X e Y apresentando estrutura cúbica de face centrada, sistema de poros tridimensional composta por unidades de sodalita, que possuem cavidades com diâmetro entre 0,22 nm e 0,26 nm, e prismas hexagonais, com diâmetro de cerca de 0,22 nm (ver Figura 7). As sodalita são ligadas entre si através desses prismas, formando uma supercavidade, que possui entrada com diâmetro de 0,74 nm e diâmetro de 1,25 nm, permitindo o acesso de diversas moléculas aos sítios ativos internos (ALMEIDA, 2017; GONCALVES et al., 2021).

A Zeólitas X apresenta uma razão Si/Al entre 1 - 1,5, ou seja, maior capacidade de troca catiônica varia de 77 a 96 íons por célula unitária e a Zeólitas Y entre 1,5 - 3, de 48 a 76 resultando em uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica e caráter ácido (ALMEIDA, 2017).

Uma grande vantagem da síntese da faujasita, é que esta pode ser realizada sem a adição de agentes direcionadores estruturais orgânicos, que são moléculas de alto custo, que exigem um maior cuidado durante a síntese, e principalmente, nocivas ao meio ambiente e que requer uma etapa adicional de calcinação ao final do processo para eliminação de matéria orgânica (GONCALVES et al., 2021). Isso faz com que o custo do processo se torne, em muitos casos, desvantajoso.

3.6.3.2. Zeólita BEA

A Zeólitas beta, apresenta estrutura complexa, composta por um sistema de canais em 3D com anéis de 12 membros, é identificada como *BEA e apresenta polimorfismo (SA, 2017). Foi sintetizada pela primeira vez em 1967 pela empresa petroquímica Mobil Oil Corporation, a partir de um gel de aluminossilicato com cátions de tetraetilamônio e sódio como agentes direcionadores de estrutura (SANTOS, 2021). Sua estrutura possui dois tipos de anéis de aproximadamente 12 membros, com diâmetros de poros de 0,76 x 0,64 nm, nas direções dos eixos a e b e 0,55 x 0,55 nm, no canal paralelo ao eixo c, diâmetros esses semelhantes a outras peneiras moleculares de poros (PRATTI et al., 2019).

Devido as características intrínsecas da estrutura da Zeólitas *BEA como, sistemas tridimensionais cristalinos de poros relativamente grandes, elevada razão Si/Al (> 11 até 100), grande área superficial (em média, 600 m²g⁻¹), estabilidade térmica e hidrotérmica a altas temperaturas - em torno de 760 °C sem perda de cristalinidade e até 1000 °C com relativa perda de cristalinidade, presença de sítios ácidos, capacidade de troca-iônica e de adsorção (SÁ, 2017; SANTOS, 2021).

3.6.4. Modificações das Zeólitas

As Zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade. A modificação de Zeólitas pela introdução de metais de transição dá origem a um material melhor e adaptado ao interesse (SANTOS, 2021).

Alguns tipos de modificações as quais as Zeólitas podem ser submetidas são conhecidos como: Troca iônica; Barco-na-garrafa (*ship in a bottle*); Dopagem ou Substituição isomórfica e Modificação pós-síntese (LUNA, 2001), desaluminização por troca e remoção ou a incorporação de metais de transição e seus óxidos por impregnação, precipitação, mistura mecânica e adsorção em fase vapor são os mais comuns utilizados, devido ao seu custo-benefício e simplicidade dos processos (SANTOS, 2021).

Grande parte dos estudos encontrados na literatura, que envolve esta família de Zeólitas, emprega faujasitas que possuem cátions trocáveis dos elementos sódio, potássio, cálcio e bário (GONÇALVES et al., 2021).

A presente pesquisa visa investigar a impregnação de Carbonato de Cálcio em amostras variadas de Zeólitas sintetizadas (Faujasita) e a comercial (Beta), para a remoção de Cádmio de soluções, amparadas pelo sucesso de algumas pesquisas com Zeólitas e outras matrizes. As Zeólitas foram escolhidas para a presente pesquisa, por apresentarem elevados tamanhos de poros e grandes áreas superficiais o que sugere-se que pode proporcionar portanto, excelentes dispersões de CaCO₃.

3.6.4.1. Impregnação de Carbonato de Cálcio

Os minerais de carbonato são eficazes na remoção de metais pesados e o mecanismo de adsorção foi sugerido como sendo a troca iônica e precipitação na superfície do carbonato (CAYLLAHUA, 2008). É bem conhecido que o carbonato de cálcio é um dos materiais mais baratos da natureza e inofensivos para os seres humanos (MA et al., 2015). Alguns estudos já são realizados utilizando o Carbonato de Cálcio para melhoria de processos de adsorção de metais pesados em outras matrizes, como pode ser demonstrado a seguir.

Prieto; Cubillas e Fernández-Gonzalez (2003) investigou absorção de Cd²⁺ por aragonita e calcita (minerais com composição química CaCO₃). Observações microscópicas indicaram que o metal se incorpora à aragonita por precitpitação superficial de soluções sólidas com estrutura tipo calcita, consequentemente a concentração de Cd na solução decaiu drasticamente.

Ribeiro e Rodrigues (2010) realizaram o estudo sobre a troca iônica de níquel de efluentes galvânicos por Zeólitas sintéticas, dentre as amostras testadas a CaY, uma Zeólitas Y na forma cálcica reduziu a concentração do cátion níquel em 78,40%.

Du; Lian e Zhu (2011) investigaram o potencial do uso de pó de concha de molusco em aragonita para remover Cd²⁺ de água contaminada, o que se apresentou com capacidades de sorção alta. Os resultados deste estudo demonstram que o pó biogênico pode efetivamente remover Cd de soluções aquosas fornecendo uma maneira promissora de tratamento de Cd em águas residuais.

Ma et al. (2015), com células funcionalizadas com scaffolds minerais intracelulares de CaCO₃ teve sua capacidade de adsorção acentuadamente aumentadas para a remoção de íons de metais Pb(II) e Cd(II) sendo 116,69 mgg^{-1} e 42,63 mgg^{-1} , respectivamente, comprovando a possibilidade de se tornar um biossorvente promissor e alternativo para a remoção de metais pesados de soluções aquosas.

Veneu et al. (2019) avaliaram a remoção de íons de metais (Cr, Cd e Cu) de soluções aquosas usando um lodo ativado composto por celulose e cargas minerais de uma indústria de fabricação de papéis, como sorvente. Através do EDS confirmaram a presença de Ca, C e O que sugerem CaCO₃ e Al e Si, associados à dosagem do caulim (silicato de alumínio), produtos utilizados como carga na fabricação do papel. Para a solução de Cd²⁺ a pH 5,0 e concentração de sorvente de 3,0 gL⁻¹ obteve-se o melhor resultado dentre os metais estudados com remoção de 99,9%, sugerindo a melhor interação entre os componentes do lodo e o metal.

Gusiatin et al. (2020) utilizaram cinzas da gaseificação de penas de aves como adsorventes para remoção de Cd de efluentes sintéticos, onde a análise química/mineralógica revelou um alto teor de CaO (35,5%), e a presença de fosfato de cálcio, hidroxiapatita e cálcio. A precipitação superficial foi o principal mecanismo de remoção de Cd, possivelmente acompanhada de troca iônica entre Cd e Ca, coprecipitação de Cd com componentes minerais de Ca e complexação de Cd com sítios superficiais de fosfato, atestando a remoção efetiva de altas concentrações do metal.

Ding et al. (2021) estudaram a eficiência de resíduos de cimento para adsorção de Cd^{2+} de solução aquosa e imobilização de Cd^{2+} do solo contaminado. Através da técnica de DRX revelou-se que antes da adsorção do Cd, as principais fases minerais dos materiais utilizados eram $CaCO_3$ e SiO₂ ou compostos de silicato. No entanto, após a adsorção do Cd^{2+} , o pico de difração de compostos silicáticos ou ácido silícico desapareceu ou enfraqueceu, enquanto o pico de difração de carbonato foi enfraquecido, o que foi atribuído na pesquisa a formação direta de precipitação de carbonato de cádmio, precipitados de fosfato de cádmio, etc.

Zhou et al. (2021) analisou o efeito inibitório dos íons de Cálcio em amônio trocado por Zeólitas a longo prazo. A eficiência de remoção, cinética de troca e equilíbrio isotérmico de NH_4^+ eram dependentes da coexistência de Ca^{2+} . A precipitação periódica de Ca^{2+} na forma de $CaCO_3$ do regenerante usado manteve a eficiência de remoção de NH_4^+ e estendeu a vida útil do zeólito.

Wang et al. (2022) sugere que o biochar pode ser modificado por uma abordagem de síntese verde para produzir biochar magnético funcionalizado com cálcio com excelente capacidade de remoção de verde malaquita, um composto orgânico refratário sintético à base de trifenilmetano.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

São apresentados a seguir os materiais, os reagentes e os equipamentos utilizados no estudo da remoção dos íons de Cádmio utilizando amostras variadas de Zeólitas para adsorção. Inicialmente é descrito o método para síntese da Zeólita e impregnação com Cálcio, posteriormente o procedimento adotado para a obtenção da solução estoque do metal. E ainda, relatadas as condições operacionais executas nos ensaios das variáveis de influência no processo.

As Zeólitas sintetizadas foram testadas como sólidos adsorventes e comparadas a Zeólita comercial para avaliação da eficiência na remoção de Cádmio de soluções aquosas, em suas composições puras e com 5 e 10% de teor de Cálcio.

4.1. SÍNTESE DA ZEÓLITA

Há várias metodologias para síntese de Zeólitas, entretanto a escolhida para a pesquisa foi adaptada a partir dos estudos produzidos a partir de estudos prévios conduzidos por Gonçalves et al. (2021). Os procedimentos experimentas foram realizados no Laboratório de Materiais e Eletroquímica do Instituto de Ciências Exatas (ICEx), pertencente ao Departamento de Química e no Laboratório de Solos da Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR), ambos localizados na Universidade Federal Fluminense (UFF).

4.1.1. Síntese da nanoestrutura Faujasita

As Zeólitas foram produzidas variando-se a fonte de Silício, pelos seguintes sais:

- Silicato de Sódio puro \rightarrow Na₂O=18%; SiO₂=63%; H₂O=19%; ou
- Metassilicato de Sódio \rightarrow Na₂O= 28%; SiO₂= 28%; H₂O=44%.

A síntese consiste na preparação de dois géis: Gel A e Gel B.

O Gel A é formado a partir da dissolução de 1,50 g de Hidróxido de Sódio (NaOH), 0,75 g de Aluminato de Sódio (NaAlO₂), 6,12 g de Metassilicato de Sódio (Na₂SiO₃) ou Silicato de Sódio puro (Na₂SiO₃) e 13 mL de água destilada. Após dissolvência, a mistura do Gel A permaneceu sob agitação magnética constante durante 24h para processo de envelhecimento.

O Gel B pode ser obtido através da dissolução de 0,07 g de NaOH, 4,69 g de NaAlO₂, 38,30 g de Metassilicato de Sódio ou Silicato de Sódio puro e 80 mL de água destilada.

Logo após a dissolução foram adicionados 6,00 g do Gel A ao Gel B e a mistura permaneceu sob agitação durante 24h. Posteriormente o material foi conduzido para um vaso de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável seguido para o tratamento hidrotérmico a 100°C durante 5h.

Finalmente, após obtenção do sólido, este pode ser lavado com água destilada até atingir o pH neutro, filtrado e seco em dessecador. O material produzido via Metassilicato de Sódio será designado por Fau enquanto a amostra sintetizada com Silicato de Sódio puro rotulado por ZeoY.

A composição proporcional dos géis de síntese dessas amostras é apresentada abaixo:

- Fau: 7,8SiO₂: 1,0Al₂O₃: 207H₂O: 9,4Na₂O \rightarrow Metassilicato de Sódio (Fau)
- ZeoY: 7,8SiO₂: 1,0 Al₂O₃: 181H₂O : 3,8Na₂O → Silicato de Sódio puro (ZeoY)





4.1.2. Impregnação das Zeólitas com Cálcio

Para a precipitação do Carbonato de Cálcio (CaCO₃) na superfície da Zeólita, utilizou-se os sais de Nitrato de Cálcio Tetrahidratado (Ca(NO₃)₂.4H₂O) e Carbonato de Sódio (Na₂CO₃) para promover reação representada pela Fórmula 2.

Fórmula 2

$$Ca(NO_3)_2.4H_2O + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_{3(s)} + 2NaNO_3$$

Nesse sentido, os teores de 5% e 10% de Ca nas amostras foram almejados para as Zeólitas sintetizadas. Além disso, utilizou-se uma Zeólita Beta comercial (denominada **BEA**) para efeitos comparativos.

O sal Ca(NO₃)₂.4H₂O (0,3890 g para 5% de Ca ou 0,7780 g para 10% de Ca) foi dissolvido em 50 mL de água destilada. Após dissolução adicionou-se 1,2g de cada amostra de Zeólita sob agitação magnética. Em seguida, por gotejamento foi acrescentado ao sistema 40 mL de uma solução de Na₂CO₃ (0,1652 g para 5% de Ca ou 0,3304 g para 10% de Ca). Após a adição completa do Carbonato de Sódio, a mistura com as amostras Fau e ZeoY permaneceram sob agitação por 30 min com exceção da amostra comercial BEA. Ao final o sólido foi lavado, filtrado e seco em estufa a 100°C por 12h.



Figura 9 - Fluxograma do processo de precipitação de Cálcio nas amostras de Zeólitas denominadas Fau,

Arquivo próprio, janeiro de 2022.

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Foram aplicadas diferentes técnicas de caracterização físico-química das amostras de Zeólitas para uma compreensão melhor de sua estrutura e composição.

As análises de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS), e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos núcleos de ²⁷Al e ²⁹Si foram executadas no

46

Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) no Departamento de Física, na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), para caracterização das amostras de Zeólitas.

4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

A aplicação da técnica de DRX forneceu informações sobre a formação da fase faujasita. A amostra foi analisada a temperatura ambiente pelo equipamento SHIMADZU, modelo XDR-6000, com radiação Cu-K α (λ = 1,5418 Å), com ângulo *d* difração (2 θ) variado de 10 a 40° em intervalos de 0,02°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A partir do difratograma os estudos cristalográficos foram realizados para estimar o tamanho médio dos cristalitos (*t*), através da Equação 5, denominada equação de Scherrer.

Equação 5
$$t = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde,

t é o tamanho médio dos cristalitos;

λ é 1,5418 Å;

 β é o alargamento à meia altura da linha de difração do pico relativo à intensidade máxima.

4.2.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Análise semiquantitativa foi realizada por Fluorescência de Raios-X (FRX), usando o equipamento Bruker S8/Tiger. Através desta análise, informações referentes a modificações estruturais, razão Si/Al da rede cristalina, presença de grupos silanóis, fases extra-reticulares e natureza dos sítios ácidos das Zeólitas são adquiridas (ALMEIDA, 2017).

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução, aparência tridimensional característica, que permite a obtenção de informações estruturais e químicas úteis para avaliar a estrutura superficial de amostra diversas (PRATTI, 2018).

Já o detector de energia dispersiva converte a energia dos raios-X (EDX) em cargas elétricas, que serão o sinal obtido após o processamento dos níveis energéticos e da energia do fóton dos átomos dados específicos, proporcionam informações sobre a composição química da amostra, resultando no espectro da amostra (GONÇALVES, 2019).

A Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios-X (MEV/EDS) fornecerá informações sobre a morfologia das amostras como formato e a distribuição do tamanho das partículas do material (PRATTI, 2018)

As imagens foram obtidas pelo microscópio eletrônico Jeol JSM 2100F com tensão de aceleração 15kV sob alto vácuo acoplado ao equipamento EDS a partir de amostras que foram metalizadas com ouro.

4.2.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os testes de RMN de ²⁷Al no estado sólido possibilitou investigar o ambiente local dos átomos de Alumínio. As análises foram feitas a temperatura ambiente com o espectrômetro Varian/Agilent V NMR 400 MHz e campo magnético de 9,4 T (frequência de 104,16 MHz). Os experimentos de excitação de pulso foram realizados com pulso de $\pi/6$ e 1,6 µs de duração, e atraso de reciclo de 1,0 s. O espectro foi obtido por Transformada de Fourier de Decaimento de Indução livre (FID), após acumulação de 200 transientes.

Os desvios de frequência foram medidos em relação ao único pico de ressonância observado em 3 ppm assumindo Al(NO₃)₃ como referência. Experimentos de SPE foram conduzidos com Rotação de Ângulo Mágico (MAS) na frequência de 14 KHz.

Os experimentos de RMN de ²⁹Si foram realizados em temperatura ambiente em um espectrômetro de RMN de Varian/Agilent 400 MHz, operando com um campo magnético de 9,4 T, que corresponde a uma frequência de 79,41 MHz para o núcleo ²⁹Si. As amostras em pó foram empacotadas em rotores de zircônia com 4 mm diâmetro.

Os experimentos foram conduzidos com frequência de rotação em torno do ângulo mágico (MAS) de 10 kHz, com aplicação de um pulso $\pi/2$ com duração de 4 μ s, tempo de repetição de 20 s, tempo de aquisição de 32 ms, número de transientes de 400 e janela espectral de 50 kHz.

Em todos os experimentos foi empregado desacoplamento de alta potência dos núcleos 1H com a sequência de desacoplamento do tipo Spinal. Os deslocamentos químicos foram externamente referenciados ao tetrametilsilano (TMS), utilizando o composto caulim como referência secundária (sinal em -91,5 ppm).

Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos decaimentos livres de indução (FIDs), após apodização com função exponencial com um alargamento de linha de 50 Hz. As intensidades relativas dos sinais observados nos espectros de RMN de ²⁹Si foram determinadas após deconvolução espectral, com utilização de combinações de funções Gaussianas / Lorentzianas.

4.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os fatores que afetam a taxa de adsorção e a capacidade de captação do adsorvente foram examinados em escala de bancada. Foram testadas individualmente 120 mL das soluções de metal em béqueres de 250 mL, sob agitação magnética constante à temperatura ambiente. Para investigar as condições ótimas para o processo de adsorção as variáveis escolhidas foram:

- a) teste das amostras de zeólitas;
- b) concentração inicial de metal;
- c) tempo de contato.

Todos os testes de adsorção foram realizados no Laboratório de Solos e Água na EEIMVR da UFF. Para os experimentos foram preparadas soluções de sais de Nitrato de Cádmio, com concentração variando-se de acordo com o estipulado para o estudo. Após determinado tempo contendo a mistura da solução metálica com uma dosagem específica de Zeólita, a agitação foi cessada e retirou-se alíquotas da solução. Ao final, separou-se o material Zeolítico por meio de filtração, sendo levado para estufa a 100°C até secagem.

Para os testes das amostras de zeólitas e concentração eram retiradas alíquotas de 1000 μ L ou de 500 μ L com micropipeta, respectivamente em quadruplicatas, já para os testes de Tempo as alíquotas foram de 500 μ L em duplicatas.

4.3.1. Análise quantitativa da concentração de Cd²⁺

As alíquotas eram diluídas para a faixa linear de trabalho e analisadas para quantificação dos íons metálicos de Cd²⁺ por Espectroscopia de Absorção Atômica modelo SpectrAA 55B da Varian/Agilent no Laboratório de Análise Química na EEIMVR da UFF, através da diferença entre as concentrações iniciais e finais dos íons metálicos em solução, obtendo a quantidade de metal que foi adsorvida pela Zeólita.

A eficiência de adsorção e a capacidade de captação do processo de adsorção pela Zeólita para as correspondentes condições de equilíbrio foram determinadas a partir das Equação 6 e Equação 7, respectivamente.

Equação 6
Eficiência de Adsorção (%) =
$$\frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

Onde:

 C_o é a concentração inicial dos íons do metal em solução (mgL⁻¹); C_f é a concentração final dos íons do metal em solução (mgL⁻¹).

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V$$

Onde:

C_o é a Concentração inicial das soluções (mgL⁻¹);

Ce é a Concentração equilíbrio das soluções (mgL⁻¹);

m é a Massa de Zeólita (g);

V é a Volume da solução (L).

Para a análise estatística e verificação dos resultados, foram calculadas as médias das amostras e o desvio padrão médio pelas Equação 8 e Equação 9, respectivamente:

Equação 8
$$\bar{x} = \frac{\sum X}{n}$$

Onde

 \bar{x} é a média das amostras;

x é o valor da amostra;

n o número de amostras.

Equação 9
$$s = \frac{\sqrt{\Sigma (X - \bar{x})^2}}{n - 1}$$

Onde:

s é o desvio padrão;

X o valor da amostra;

n o número de amostras;

 \bar{x} a média das concentrações.

Para melhor compreensão dos resultados também foi calculado o grau de adsorção do Cádmio em porcentagem, através da Equação 10:

$$\alpha = \frac{c_e - c_i}{c_i} \times 100$$

Onde:

 C_i é a concentração inicial da solução contendo o metal

Ce é a concentração de equilíbrio do metal após a adsorção

Em alguns casos, foi necessário normalizar os resultados via quantidade adsorvida, pois as concentrações iniciais não foram exatamente as mesmas para os metais estudados. Assim, a normalização foi realizada através da Equação 11:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} V$$

Onde

qe é a quantidade adsorvida do metal;

C_i é a concentração inicial da solução contendo o metal;

Ce é a concentração de equilíbrio do metal após a adsorção;

m é a massa de adsorvente utilizada;

V o volume de solução do metal.

Para aumentar a confiabilidade dos resultados, são constituídas as curvas analíticas de calibração para o Cádmio e a posterior determinação dos limites de detecção e

quantificação. As curvas são construídas a partir dos valores de absorbância e concentração obtidos pelo espectrômetro. Os padrões de calibração dos equipamentos são preparados com uma concentração de 1 gL⁻¹ de cada metal em solução salina. Estas soluções estão comercialmente disponíveis com pureza garantida. Para cada concentração padrão utilizada, o dispositivo detecta um valor de absorbância para que a curva possa ser construída.

Os cálculos dos Limites de Quantificação (LQ) e Detecção (LD) foram obtidos a partir da curva analítica do Cádmio pelo software Action Stat, através da Equação 12 e Equação 13, respectivamente.

Equação 12
$$LQ = 10 \times \frac{s}{b}$$

Onde

LQ é o limite de quantificação;

s é o desvio padrão da curva;

b é o coeficiente angular da reta.

Equação 13
$$LD = 3,3 \times \frac{s}{b}$$

Onde

LD é o limite de detecção;

s é o desvio padrão da curva;

b é o coeficiente angular da reta.

Todos os valores obtidos são usados para construir tabelas e gráficos de adsorção para melhor apresentá-los no item 5.

4.4. TESTES REALIZADOS

O comportamento de adsorção dos íons Cd²⁺ na amostra de Zeólitas são afetadas pelo pH da solução inicial (OLIVEIRA et al., 2017; PRATTI et al., 2019; GONCALVES et al., 2021). Entretanto para a presente pesquisa não foram realizados os testes de pH, pois de acordo com o comportamento, desta variável nos demais trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa, já era conhecido. Ainda foi aproveitado os diagramas de especiação química do

Cd construídos a partir do software HYDRA/MEDUSA anteriormente (GONCALVES et al., 2021).

Portanto, para seguimento da pesquisa foram realizados os testes iniciais todas as amostras puras e impregnadas com Cálcio, para identificação da melhor reação com o Cádmio, e após a definição das melhores amostras foram realizados os testes de Tempo de Contato e Concentração de Metal.

4.4.1. Teste das amostras de Zeólitas

Avaliou-se a influência inicial das Zeólitas ZeoY, Fau e BEA em suas composições naturais e com 5 e 10% (m/m) de teor de Cálcio, conforme a Tabela 1 de identificação das amostras testadas.

| Código da Amostra | Teor teórico de Ca (%) |
|-------------------|---------------------------|
| ZeoY | 0 |
| ZeoY_5Ca | 5 |
| ZeoY_10Ca | 10 |
| Fau | 0 |
| Fau_5Ca | 5 |
| Fau_10Ca | 10 |
| BEA | 0 |
| BEA_5Ca | 5 |
| BEA_10Ca | 10 |

Tabela 1 - Codificação das amostras de Zeólitas testadas.

Fonte: Arquivo próprio.

Para os experimentos utilizou-se 120 mL da solução de Cádmio, com aproximadamente 40 mgL⁻¹ dos íons a pH natural. Testou-se 0,05g de amostras variadas de Zeólita listadas na tabela acima (ZeoY, Fau e BEA), sob agitação magnética constante, pelo período de 60 minutos. Antes e após o processo de adsorção foram retiradas alíquotas em quadruplicata da solução.

| Parâmetro | | | | | |
|--|----------------------|--|--|--|--|
| | | | | | |
| Concentração Inicial do Metal (mgL ⁻¹) | 40 | | | | |
| рН | natural da solução | | | | |
| Temperatura (°C) | 25 °C | | | | |
| Amostros do Zoólito tostados | ZeoY, Fau, BEA | | | | |
| Amosti as de Zeonta testadas | Pura, 5% Ca e 10% Ca | | | | |
| Massa da Zeólita (g) | 0,05 | | | | |
| Tempo de Contato (min) | 60 | | | | |

Tabela 2 - Condições empregadas para a determinação da influência das Zeólitas no processo de

4.4.2. Testes de Concentração Inicial de Metal

Para esta etapa foram utilizadas as concentrações iniciais entre os valores de 20 e 150 mgL⁻¹ de solução de Cádmio para o processo de adsorção. Os experimentos realizados individualmente, à temperatura ambiente, utilizando-se as amostras de Zeólita (ZeoY, Fau e BEA), com os melhores resultados obtidos nos testes preliminares. Antes e após a adsorção foram retiradas alíquotas em quintuplicata das soluções. O adsorvente ficou em contato sob agitação constante, com 120 mL de cada solução, pelo período de 60 minutos.

Tabela 3 - Condições empregadas para a determinação da concentração de íons de metal na solução no processo de adsorção.

| Parâmetro | | | | | |
|--|-----------------------------|--|--|--|--|
| Volume da Solução Metálica (mL) | 120 | | | | |
| Concentração Inicial do Metal (mgL ⁻¹) | 20; 30; 40; 50; 70; 100;150 | | | | |
| рН | natural da Solução | | | | |
| Temperatura (°C) | 25°C | | | | |
| Amostros do Zoólito (tino) | ZeoY, Fau, BEA | | | | |
| Amostras de Zeonta (upo) | 5% Ca | | | | |
| Massa da Zeólita (g) | 0,050 | | | | |
| Tempo de Contato (min) | 60 | | | | |

4.4.3. Teste de Tempo de Contato

A influência do tempo de contato entre as espécies adsorvidas e o adsorvente foi avaliada com a variação do tempo de agitação de 5 a 240 minutos com as mesmas amostras utilizadas nos testes de concentração.

Os testes foram realizados individualmente com 120 mL de solução metálica, massa de 0,05g das amostras de Zeólita, pH 6 da solução e concentração de metal que obtiveram os melhores resultados nos estudos descrito anteriormente. Foram retiradas alíquotas de 500 µL

em duplicata durante o decorrer do tempo para que não excedesse mais do que 5% do volume total da solução inicial.

| de adsorção. | | | | | | |
|--|---|--|--|--|--|--|
| Parâmetro | Parâmetro | | | | | |
| Volume da Solução Metálica (mL) | 120 | | | | | |
| Concentração Inicial do Metal (mgL ⁻¹) | ação Inicial do Metal (mgL ⁻¹) 30 | | | | | |
| рН | natural da solução | | | | | |
| Temperatura (°C) | 25°C | | | | | |
| Amostras da Zaálita (tina) | ZeoY, Fau, BEA | | | | | |
| Amostras de Zeonta (upo) | 5% Ca | | | | | |
| Massa da Zeólita (g) | 0,050 | | | | | |
| Tempo de Contato (min) | 5; 10; 20; 30; 40; 60; 120; 240 | | | | | |

Tabela 4 - Condições empregadas para a determinação da influência do tempo de contato no processo

5. <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>

Serão apresentados a seguir resultados das caracterizações química e estrutural da Zeólita, realizados até o momento, dadas pela Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia dispersiva de Raios-X (EDS) e Ressonância Magnética Nuclear de Alumínio (RMN de ²⁷Al) e Silício (RMN de ²⁹Si) e suas interpretações prévias. Posteriormente os resultados obtidos pelos testes de adsorção quanto à comparação da eficiência das Zeólitas sintetizadas (Fau e ZeoY) e a comercial (BEA), concentração inicial de metal (Cd) e tempo de contato. Ainda são demonstradas as Isotermas e a Cinética de adsorção.

5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ZEÓLITAS UTILIZADAS

Nesta etapa da pesquisa procurou-se investigar a influência da relação entre sílica e alumina na formação dos materiais Zeolíticos, pois conforme visto no levantamento bibliográfico é este parâmetro que caracteriza a estrutura cristalina de uma Zeólita. E o teor de Cálcio das amostras, visto que a pesquisa busca entender o mecanismo do aumento da eficiência da Zeólita, pela impregnação de Cálcio em sua composição, sem comprometer a razão Si/Al da estrutura Zeolítica das amostras sintetizadas e comercial.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA ZEOLÍTICA

5.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras de 10 a 12 apresentam os difratogramas das amostras Fau, ZeoY e BEA e seus derivados precipitados com CaCO₃. Os picos marcados com um asterisco (*) mostram os sinais característicos da impregnação de Carbonato de Cálcio (CaCO₃).

Na Figura 10 apresenta-se o resultado da análise da difração de raios-X para as amostras Fau pura, e aquelas com impregnação de 5% e 10% de cálcio, respectivamente.



Figura 10 - Difratograma de Raios-X da Zeólita Fau e seus derivados.

Fonte: Autoria própria.

Para as amostras de Fau, demonstradas na Figura 10, o impregnado com 5 % de Ca, com a exceção do sinal em torno de 29° que tornou-se mais intenso devido ao carbonato, não percebe-se a presença de outros sinais relativos ao CaCO₃ como detectado na amostra de 10% de Ca, por isto sugere-se que o sólido Fau_5Ca apresenta boa dispersão do CaCO₃, visto que a impregnação pode ter sido mais bem distribuída ao longo de toda a estrutura. Apontamos ainda que em 10% de Ca há grande diferenciação do seu difratograma em relação aos demais

sólidos, e isto é observado pelos picos aparentes identificados nas faixas de 2θ em aproximadamente 24° , 30° , 36° , 40° , 43° , 47° e 49° referente ao CaCO₃.

A partir dos difratogramas da Figura 10, verifica-se que a faujasita foi obtida sem a presença de impurezas (GONCALVES et al., 2021). A presença do halo amorfo na amostra Fau trata-se de nanopartículas com tamanho médio de cristal de 15 nm, calculado a partir da equação de Scherrer. Conforme será visto mais adiante por RMN-²⁹Si, o ambiente local dos átomos de Si está em ambientes químicos altamente ordenados e sem a presença de matéria amorfa. Após a impregnação com 5 e 10% de Ca, verifica-se a diminuição da intensidade dos sinais da faujasita, o que pode estar associado com a presença do carbonato de cálcio ou alguma solubilização da Zeólita devido ao meio alcalino.

A presença de sinais característicos do CaCO₃ nas amostras indica a formação de monocamada ou submonocamada na superfície da Zeólita (ABDULLAH et al., 2018). A intensidade do sinal do carbonato de cálcio aumenta na amostra Fau_10Ca devido a maior porcentagem desse composto, provavelmente, na superfície da Zeólita. Para a amostra Fau_5Ca, parece que há uma boa dispersão do CaCO₃ ao longo de sua superfície.

Já na Figura 11 são apresentados os resultados da análise da difração de raios-X para as Zeólitas ZeoY pura, e com impregnação de 5% e 10% de cálcio.



Figura 11 - Difratograma de Raios-X da Zeólita ZeoY e seus derivados.

Fonte: Autoria própria.

Para as amostras de ZeoY, demonstradas na Figura 11 os picos impregnados com 5 % e 10% de Ca não encontram-se altamente evidente como na Fau, por isto sugere-se que a impregnação pode ter sido mais bem distribuída ao longo de toda a estrutura em todas as amostras. Há apenas um pico evidente na amostra impregnada com 10% de Ca, na faixa de 2θ em aproximadamente 29°.

Nesse sentido o perfil de difração do sólido ZeoY difere ligeiramente da amostra Fau onde sinais estreitos e bem definidos são observados, típicos de estruturas faujasitas com tamanho de cristais maiores. De fato, foi calculado a partir da equação de Scherrer um tamanho de cristal de 45 nm, portanto, maior do que aquele obtido para a amostra Fau. Nesse caso, a fonte de silício pode ter afetado a nucleação e crescimento dos cristais, obtendo-se sólidos com diferentes perfis de difração e tamanho de cristais. Hildebrando (2012) indica que nos difratogramas obtidos em sua pesquisa, para razões molares de SiO₂/Al₂O₃ mais baixas, obteve-se como fase predominante produtos cristalizados com estrutura do tipo Faujasita apresentando no padrão difratométrico reflexões intensas em 2θ =6,2° (14,16 Å), 15,6° (5,69 Å), 23,5° (3,79 Å), 26,8° (3,32 Å) e 31,1° (2,87 Å), mostrando semelhança àquelas encontradas para Zeólita NaY.

Novamente, a presença do carbonato de cálcio ou solubilização parcial das Zeólitas provocou uma diminuição significativa na intensidade das amostras impregnadas, entretanto, para a amostra ZeoY_5Ca não detectou-se a presença do sinal do CaCO₃ e o perfil do difratograma desse sólido é praticamente o mesmo da amostra pura. Isso sugere uma melhor dispersão do CaCO₃ ao longo da superfície da zeólita de forma a não ser detectado por DRX ou o possível sinal do CaCO₃ pode estar sendo sobreposto pelo pico da zeólita. O maior tamanho de cristal da amostra ZeoY frente a Fau pode ter garantido melhor dispersão superficial do CaCO₃. O interessante é que o teor de Ca presente nas amostras derivadas dos sólidos Fau e ZeoY é praticamente o mesmo (ver Tabela 5), mostrando as diferentes capacidades das amostras em dispersar o CaCO3 em sua superfície. Em contrapartida, a amostra ZeoY_10Ca apresenta o sinal do carbonato de cálcio, o que mostra a formação de camada superficial do CaCO3.

Na Figura 12 apresenta-se o resultado da análise da difração de raios-X para as amostras Zeólitas BEA pura, e com impregnação de 5% e 10% de cálcio.



Figura 12 - Difratograma de Raios-X das Zeólitas Beta (BEA) e seus derivados.

Fonte: Autoria própria.

É possível observar que os difratogramas das amostras da Zeólita beta comercial corresponde aos apresentados como padrão na literatura (PRATTI et al., 2019).

Para as amostras de BEA, demonstradas na Figura 12, os picos assim como na ZeoY, impregnados com 5 % e 10% de Ca não encontram-se altamente evidente como na amostra de Fau sugerindo melhor distribuição ao longo de toda a estrutura em todas as amostras. Há apenas um pico evidente na amostra impregnada com 10% de Ca, na faixa de 2θ em aproximadamente 29°, semelhante ao caso da ZeoY (10%). Entretanto, como será observado adiante, as amostras de Zeólitas BEA impregnadas apresentaram menor teor Ca quando comparadas às faujasitas.

Padrão similar de difração para a BEA pode ser observado numa comparação com o difratograma apresentado por Zhang et al. (2017) e Pratti (2019). Os resultados mostram que os sólidos comerciais estão ausentes de eventuais impurezas. É possível notar picos de difração intensos e bem definidos, principalmente, em $2\theta \cong 7,5^{\circ}$ e 23°.

Entre as 3 amostras foi observado que nos difratogramas obtidos é possível confirmar a manutenção da estrutura zeolítica após o procedimento de impregnação por Carbonato de Cálcio. Nota-se que os picos encontram-se em menor intensidade nas amostras

com 5 e 10% de Ca, sugerindo que quanto maior a quantidade de Ca, menos cristalina é a amostra, conforme evidenciado visualmente no difratograma.

5.2.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Através da análise de FRX é possível identificar a composição química das amostras. Na Tabela 5 são expostos os resultados obtidos pela composição química, onde foi possível calcular a razão Si/Al e o teor de Cálcio das amostras Fau e ZeoY sintetizadas e a BEA pertence a amostra comercial.

| Zeólitas | Amostra | Si/Al FRX | Si/Al EDS | Al/Na EDS | Teor de Ca (%) FRX |
|--------------|------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|
| Sintetizadas | Fau | 1,9 | 1,3 | 1,0 | - |
| | Fau_5Ca | 1,4 | 1,2 | 0,9 | 14,5 |
| | Fau_10Ca | 1,3 | 1,1 | 1,0 | 20,2 |
| | Fau_5Ca_Cd | - | 1,2 | 2,9 | - |
| | ZeoY | 1,9 | 1,2 | 0,9 | - |
| | ZeoY_5Ca | 1,4 | 1,2 | 1,0 | 14,1 |
| | ZeoY_10Ca | 1,3 | 1,2 | 1,0 | 20,2 |
| Comerciais | BEA | 14,3 | - | - | - |
| | BEA_5Ca | 12,0 | - | - | 7,1 |
| | BEA_10Ca | 10,8 | - | - | 13,5 |

Tabela 5 - Composição química das amostras das Zeólitas utilizadas nos estudos

Fonte: Arquivo próprio.

As amostras Fau e ZeoY em suas composições puras possuem a razão Si/Al igual a 1,9 característica da Zeólita Faujasita Y. Somente com os valores da razão silício e alumínio não se pode afirmar a obtenção de Zeólita Y pura, conforme observado por Almeida (2017) o domínio de Zeólita X e Y podem coexistir em uma determinada amostra, e apenas se os valores da razão Si/Al fossem maiores do que 2,7 poderíamos afirmar a pureza de Zeólitas Y (ALMEIDA, 2017). Para tanto, através dos resultados de difração de raios-X confirmamos que as estruturas faujasitas (amostras Fau e ZeoY) foram sintetizadas sem nenhuma contaminação e que as condições iniciais forneceram diferentes cristalizações das amostras.

Somado a isso, verificou-se que a razão molar Si/Al final das amostras Fau e ZeoY (1,9) foram menores do que adicionados no gel de síntese (17,6). Conforme demonstrado nos

trabalhos de Pratti et al. (2019) e Teixeira (2020) mais alumínio foi incorporado na rede zeolítica, enquanto o silício pode ter permanecido solubilizado no sobrenadante durante a síntese hidrotérmica, devido a maior solubilidade do Si em relação ao Al em meio alcalino. Zhang et al. (2017) afirma também que a razão molar Si/Al decresce no gel de síntese conforme aumenta-se a concentração de alumínato de sódio, excessos na concentração de alumínio favorecem a formação de amostras com baixas razões molares Si/Al.

A análise química dos resultados demostra que há elevado teor de Al na estrutura das amostras sintéticas, corroborando para que o material sintetizado se torne potencialmente favoráveis para estudos de adsorção. Uma vez que sólidos com baixa razão molar Si/Al são requeridos, pois um maior número de sítios de troca iônica é gerado (TEIXEIRA, 2020). Nesse caso, a baixa razão molar Si/Al aliado a presença do CaCO₃ pode potencializar a eficiência das amostras no processo de remoção de Cd.

Ao ser realizado o processo de precipitação de Ca nas amostras foi observado que Zeólita Beta comercial (BEA) apresentou menor teor de Ca em sua composição quando comparado com os derivados da Fau e ZeoY. Nota-se também que a sua relação Si/Al é maior configurando assim, amostras silicatadas com baixo teor de Al, e consequentemente, menos sítios de trocas iônicas quando comparadas as amostras Faujasitas.

As demais amostras sintetizadas Fau e ZeoY passaram pelo processo adicional de agitação magnética por 30 minutos, após a precipitação do CaCO₃, o que não foi realizada para a amostra BEA, para evitar extensiva amorfização desse sólido, devido ao elevador teor de Si, o que torna essa amostra mais susceptível ao ataque alcalino.

Em relação às amostras sintéticas, Fau e ZeoY, o teor de cálcio encontrado foi bem maior ao teórico. Provavelmente, a dissolução de silício pode ter ocorrido, uma vez que, com o aumento do teor de carbonato nas amostras, diminuiu-se a razão molar Si/Al.

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a morfologia dos cristais das amostras Fau e ZeoY além de seus derivados impregnados com carbonato de cálcio. Esses sólidos foram escolhidos pois, como será visto nos testes de adsorção, apresentaram os melhores resultados. Comparando-se as Figura 13A e Figura 14A, correspondentes as amostras Fau e ZeoY puras, visualmente, verifica-se que os cristais da amostra ZeoY são maiores do que a amostra Fau, o que converge com a análise feita pela equação de Scherrer, discutido anteriormente. Em relação às amostras Fau_5Ca e Fau_10Ca e

Fau_5Ca_Cd (obtida após a adsorção com Cd²⁺), Figura 14 (B-D), não observou-se nenhuma diferença significativa entre as morfologias dos cristais nem tampouco a presença de cristais correspondentes ao CaCO₃ superficial, mesmo sendo detectado por DRX. Isso sugere uma dispersão relativamente boa desse material ao longo da superfície da Zeólita.

Análise por EDS (Tabela 5) revela que a razão Si/Al está entre 1,3-1,1 para as amostras Fau e seus derivados, valores próximos aos obtidos por FRX. Por outro lado, a razão Al/Na está próxima de 1,0 para todas as amostras, sugerindo que a presença de Cálcio nos sólidos não resultou em troca iônica expressiva entre os íons Na⁺ e Ca²⁺ e, dessa forma, o Cálcio presente consiste em CaCO₃. Por fim, a razão Al/Na para a amostra Fau_5Ca_Cd, obtida após a troca iônica com íons Cd²⁺, foi observado o valor de 2,9 o que indica a troca iônica do Na⁺ por íons Cd²⁺. Em outras palavras, além da provável troca iônica com o Cálcio, a Zeólita também está utilizando seus sítios de adsorção para remoção de Cádmio. Isso é suportado pelo fato de que por EDS (não mostrado), foi verificada uma diminuição do teor de Ca na amostra Fau_5Ca_Cd em comparação com o sólido Fau_5Ca, confirmando também a participação do Ca no processo de troca iônica.

De acordo com Prieto et al. (2003) a reação entre o $CaCO_3$ presente na Zeólita e íons Cd^{2+} ocorre de acordo com a Fórmula 3:

Fórmula 3

$$yCa^{2+} + zCd^{2+} + (CaCO_3)_{Zeolita} \rightarrow (Cd_xCa_{1-x}CO_3)_{Zeolita} + (y+x)Ca^{2+} + (z-x)Cd^{2+}$$

Figura 13 - Imagens obtidas por MEV das amostras (A) Fau_6Ca, (C) Fau_10Ca e (D) Fau_5Ca_Cd de



Fonte: Arquivo próprio.

Em relação às amostras ZeoY e seus derivados na Figura 15 (A-D) verifica-se que a principal diferença foi observada na amostra ZeoY_10Ca apresentada na Figura 15 (C e D), onde detectou-se cristais de formatos esféricos, típicos de CaCO₃ (SHI et al., 2012).

Em relação ao EDS, igualmente ao observado para as amostras Fau e seus derivados, nota-se que a razão Al/Na também está próxima de 1,0 para todas as amostras ZeoY, sugerindo que o Cálcio presente consiste em CaCO₃ e não como compensadores de carga da Zeólita.

Figura 14 - Imagens obtidas por MEV das amostras (A) ZeoY, (B) ZeoY_5Ca, (C) ZeoY_10Ca e (D) amostra ZeoY_10Ca ampliada



Fonte: Arquivo próprio.

5.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Enquanto a difração de raios X mostra-se decisiva da determinação da formação da estrutura cristalina das zeólitas, a espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN se constitui numa poderosa técnica de investigação detalhada nos ambientes locais dos átomos de Al e Si na estrutura zeolítica, sendo capaz de acompanhar quaisquer processos de modificação que ocorram em virtude dos tratamentos efetuados com a zeólita (FREITAS, 1994).

Para isso, utiliza-se RMN de ²⁹Si e ²⁷Al, os dois principais núcleos constituintes da rede presente na zeólita, visando a determinação da razão silício/alumínio estrutural e de

possíveis arranjos atômicos desses átomos na rede cristalina (FREITAS, 1994; ALMEIDA, 2017).

5.2.3.1. RMN de ²⁹Si

Foi realizada a ressonância magnética nuclear de ²⁹Si para identificar os diferentes ambientes químicos do átomo de silício.

Na Figura 15 - Espectro de ^{29Si-} RMN das amostras Fau apresenta-se o resultado RMN de ²⁹Si para as amostras Zeólitas Fau pura, e com impregnação de 5% e 10% de cálcio, enquanto que na Figura 16 apresenta-se o resultado RMN de ²⁹Si para as amostras ZeoY pura, e com impregnação de 5% e 10% de Cálcio.

Os espectros das amostras Fau e ZeoY são muito similares com sinais intensos e distinguíveis, aparentemente, o espectro da amostra ZeoY está mais bem definido do que a amostra Fau por ser, provavelmente, mais cristalina uma vez que os sinais de DRX estão mais bem intensos e definidos na amostra ZeoY. Sinais relativos aos sítios Si(4Al), Si(3Al,1Si) e Si(2Al,2Si) em -81, -85 e -90, ppm podem ser observados. Além disso, na amostra Fau existe um ombro que pode ser decomposto em dois sinais relativos às espécies Si(1Al,3Si) e Si(4Si) localizados em -96 e -100 ppm, respectivamente. Esses sinais estão totalmente definidos para a amostra ZeoY indicando uma provável organização desse ambiente químico em relação à amostra Fau. Todos esses sinais podem ser atribuídos a estruturas Faujasitas nanométricas com diferentes graus de cristalinidade (TEIXEIRA, 2020).

Um fato importante a ser destacado é que a presença de sinais bem definidos indica um alto ordenamento local dos átomos de Si, contrastando com a presença do halo amorfo verificado por difração de raios-X, amostra Fau. Embora a difração de raios-X nos forneça uma perspectiva em relação ao ordenamento ao longo alcance, através dos resultados obtidos por RMN dos núcleos de Si e Al, certamente esse halo está associado à presença de nanopartículas ao invés de matéria amorfa, uma vez que os átomos de Si e Al (como será visto adiante) estão em ambientes químicos altamente ordenados (TEIXEIRA, 2020).

Por fim, a presença de sinais entre -80 ppm a -90 ppm indica que esses sítios de Si estão próximos aos átomos de Al, sugerindo uma estrutura com alto teor de Al, em concordância com o que foi observado por FRX e MEV.

O espectro da amostra Fau_5Ca sugere que pouca mudança estrutural dos átomos de Si ocorreu em relação ao sólido puro (Fau), tendo em vista pouca diferença do espectro em relação ao sólido puro. Entretanto, diferença significativa pode ser detectada para a amostra Fau_10Ca, onde a região do espectro entre -90 a 100 ppm perdeu completamente sua definição, além do alargamento dos sinais entre -80 e -85 ppm. Possivelmente, a forte contribuição da fase CaCO₃ além da solubilização e parte do Si devido ao meio alcalino (conforme detectado por FRX), podem ter influenciado nesse processo.



Figura 15 - Espectro de ²⁹Si- RMN das amostras Fau

Fonte: Autoria própria.

Diferentemente do observado para as amostras Fau, os espectros das amostras ZeoY (Figura 16) e seus derivados apresentam boa similaridade entre si mesmo após a impregnação com altos teores de Ca. Novamente, apenas a região do espectro compreendida entre -95-100 ppm que foi majoritariamente afetada, o que pode estar associada à dissolução do Si devido ao meio alcalino. Esses resultados estão de acordo com o detectado por DRX.





Fonte: Autoria própria.

Na Figura 17 apresenta-se o resultado RMN de ²⁹Si para as amostras BEA pura, e com impregnação de 5% e 10% de Cálcio, cuja variável é δ em ppm.

O espectro da amostra comercial beta (BEA) revela sinais relativos às espécies Si(1Al,3Si) e Si(4Si), localizados entre -90 a -110 ppm. Isso revela que trata-se de uma estrutura com alto teor de Si, em concordância com o observado por FRX. A preservação dos sinais dos espectros das amostras BEA_5Ca e BEA_10Ca foi alcançada, provavelmente, pois não manteve os 30 min de agitação após as misturas dos reagentes para a precipitação do CaCO₃.



Fonte: Autoria própria.

5.2.3.2. RMN de ²⁷A1

Na Figura 18 apresenta-se o resultado RMN de 27 Al para as amostras Fau pura, e com impregnação de 5% e 10% de cálcio.



Figura 18 - Espectros de ²⁷Al MAS RMN das amostras Fau

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 19 apresenta-se o resultado RMN de ²⁷Al para as amostras ZeoY pura, e com impregnação de 5% e 10% de cálcio.



Na Figura 20 apresenta-se o resultado RMN de 27Al para as amostras BEA pura, e com impregnação de 5% e 10% de cálcio.



Figura 20 - Espectros de ²⁷Al MAS RMN das amostras BEA

Fonte: Autoria própria.

As Figura 18 e Figura 19 apresentam os espectros de RMN de ²⁷Al para as amostras Fau e Zeo puras e modificadas com CaCO₃. Verifica-se que as amostras Fau e ZeoY apresentam um sinal localizado em aproximadamente 60 ppm correspondendo as espécies de alumínio tetraédrico inseridos na estrutura zeolítica (Al^{IV}_{estrutural}). Pode-se inferir que, aparentemente, a modificação com CaCO₃ não causou prejuízos aos átomos de Al, mantendo-se ativos os sítios de troca iônica.

A Figura 20 apresenta os espectros de RMN de ²⁷Al para as amostras BEA modificadas variando-se a concentração de Ca. Verifica-se que a amostra BEA pura apresenta um sinal localizado em 0 ppm atribuído ao alumínio hexacordenado (Al^{VI}_{não estrutural}) e fora da rede zeolítica, atribuído as linhas octaédricas e outro em 55 ppm representando as espécies de alumínio tetraédrico da estrutura zeolítica (Al^{IV} estrutural). Após a modificação com CaCO₃, verificou-se que o sinal em 0 ppm desapareceu, restando apenas aquele em torno de 55 ppm. Provavelmente, ocorreu dissolução dessa espécie por ser tratar de Al extra rede.

Baseados nos resultados de caracterização, verificou-se que as amostras modificadas com CaCO₃, especialmente aquelas modificadas com 5% de Ca, aparentemente, apresentaram maior integridade estrutural e, dessa forma, espera-se que essas amostras apresentem excelentes performances nos testes de adsorção.

5.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Nos próximos itens os resultados previamente obtidos são demonstrados a partir dos experimentos e estudos realizados. Serão apresentados os efeitos esperados pelo pH, que foi determinado pelas pesquisas anteriores do nosso grupo de pesquisa, o efeito dos tipos de amostras de zeólitas, o efeito das concentrações iniciais do Cádmio, e o efeito do tempo de contato. Os testes buscam entender os mecanismos de adsorção, a eficiência do processo, bem como as condições ideias para trabalhar com a Zeólita a fim de potencializar a capacidade do material para o processo de adsorção.

5.3.1. Efeito estipulado através dos testes de pH do grupo de pesquisa

O conhecimento prévio das espécies presentes na solução (adsorvato) de acordo com o pH auxilia na compreensão dos resultados, uma vez que interfere diretamente na interação com o adsorvente (GONCALVES et al., 2021). Isso ocorre porque o pH da solução influencia nas cargas superficiais dos adsorventes, assim como na especiação dos íons metálicos e, consequentemente, nas interações entre os íons do metal e as superfícies adsorventes (RODRIGUES, 2014).

Pratti (2019) realizou os testes com a variação do pH em três valores: 4,0, 5,0 e 6,0 para adsorção por Zeólita Beta de solução de Cádmio na concentração inicial de 9,996 mgL⁻¹ durante 60 min e concluiu que valor de pH que se destacou foi de 5,0 que é o pH natural da solução contendo o metal, não necessitando de ajustes com ácido e/ou base.

Gonçalves (2021) realizou os testes com quatro variações do pH: 3,2; 4,2; 5,2 e 6,2, para adsorção por Zeólita NaX de Cádmio na concentração de 12,60 mgL⁻¹ por 60 min e concluiu que valor de pH que se destacou foi de 5,2, pH natural da solução contendo o metal, não necessitando de ajustes químicos.

O diagrama de especiação do Cádmio em solução aquosa apresentado na Figura 21 foi construído considerando 50 mgL⁻¹ do metal. E até pH 8 os íons Cd^{2+} são as espécies predominantes. Todavia precipitados de $Cd(OH)_2$ começam a ser formados em meio mais básico, tornando-se a única espécie presente a partir de pH 10.





Fonte: GONÇALVES, 2019

Levando em consideração a distribuição das espécies em função do pH, com um incremento adicional do pH a solubilidade dos metais diminui suficientemente ocorrendo a precipitação, o que deve ser evitado durante os testes de sorção onde é necessária a distinção entre a remoção por adsorção e precipitação (VENEU, 2010).

O controle do pH é de extrema importância no processo adsortivo pois esta variável determina a especiação do elemento a ser adsorvido, bem como a carga da superfície do

adsorvente, que devem possuir cargas opostas para que ocorra uma interação eletrostática entre ambos refletindo na adsorção, já que cargas de mesmo sinal resultam na repulsão entre as espécies (GONÇALVES, 2019).

Com isso, através dos resultados obtidos anteriormente, determinou-se que a solução dos íons Cd²⁺ será aquele relativo ao pH natural sem quaisquer ajustes com ácidos/bases.

Rodrigues (2014) em sua pesquisa relata que investigou comportamento do Cd(II) em meio aquoso nos valores selecionados de pH 3, 4, 5, 6 e 7 pelo compósito Mn₃O₄/Fe₃O₄ obteve a remoção de 0,072 mg.m⁻² para 0,166 mg.m⁻², ou seja, de 34,6% para 79,8%, com a variação do pH 3 para 7, respectivamente. Estes valores foram justificados pela suposição de que em baixos valores de pH, há competição entre os íons H⁺ e Cd(II) sobre os sítios ativos, com a predominância de íons H⁺. A partir do aumento do pH, a densidade de carga negativa sobre a superfície do compósito aumenta devido a desprotonação da superfície, e assim, a adsorção dos íons Cd(II) também aumenta.

Nesse sentido, não será feito ajuste de pH para o presente estudo para evitar a influência do ácido/base utilizado na correção do pH, que pode ocasionar, por exemplo, precipitação ou solubilização excessiva do carbonato das amostras de zeólita.

5.3.2. Efeito do tipo das amostras de Zeólitas

Um teste inicial com todas as amostras foi realizado para verificar o desempenho das mesmas e selecionar quais serão utilizadas nos testes subsequentes (Figura 22).

Figura 22 - Eficiência de adsorção e quantidade adsorvidas de Cd pelas amostras. Condições: pH \cong 6,2, tempo \cong 60 min, massa de adsorvente \cong 0,050 e [Cd²⁺] \cong 40 ppm.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 22 apresenta a remoção (R [%]) e a quantidade adsorvida (qm [mgg⁻¹]) de Cd^{2+} para todas as amostras e verifica-se que aquelas que continham 5% de Cálcio apresentaram maior eficiência quando comparadas as amostras de Zeólita pura ou com teor de 10% de Ca. Isto pode ser evidenciado a partir dos índices de remoção de Cádmio com valores médios de 75,69%, 16,24% e 56,45%, e pelos valores de quantidade adsorvida aproximada de 73,90, 15,69 e 55,45 mgg⁻¹ pelas amostras Fau_5Ca, BEA_5Ca e ZeoY_5Ca, respectivamente.

Para todas as amostras com 10%Ca quando comparadas as Zeólitas puras tiveram um incremento, entretanto seus índices demonstram uma menor eficiência quando comparada a amostra com 5% Ca.

Dentre os 3 tipos de Zeólitas testadas os melhores resultados foram demonstrados pelo grupo Fau, seguido pelo da ZeoY. As amostras BEA, tiveram índices de eficiência de adsorção de Cd menores.

Quando a eficiência é relacionada com as informações do DRX, presume-se que a distribuição do Ca foi melhor nas amostras de 5%, visto que as amostras de 10% havia picos que demonstram a diferenciação significativa do material, já com 5% o material manteve sua característica mais próxima da amostra pura para todos os tipos de amostras.

Considerando as amostras sem qualquer tipo de impregnação Fau, ZeoY e BEA, verifica-se que a Zeólitas beta comercial apresentou o pior desempenho. Isso pode ser atribuído à menor razão Si/Al para a BEA dentre todas as amostras conforme apresentado na Tabela 5 o que gera menos sítios de adsorção. Em contrapartida, os poros das Zeólitas beta (0,55 e 0,55 nm - PRATTI et al., 2019) e faujasita (0,74 nm – GONCALVES et al., 2021) são maiores do que o tamanho do raio do íon cádmio hidratado (0,429 nm), não sendo esperado qualquer tipo de impedimento de acesso dos íons Cd²⁺ aos sítios ativos internos de adsorção das Zeólitas estudadas.

Em relação às amostras Fau e ZeoY, a melhor performance da amostra Fau frente a ZeoY pode estar associada ao menor tamanho de partículas da Fau, uma vez que se tratam das mesmas estruturas e com razão Si/Al praticamente iguais. Menor tamanho de partículas pode prover maior área ativa de contato com o adsorvato o que pode refletir em melhor desempenho do adsorvente. Como consequência, a amostra Fau_5Ca apresentou melhor desempenho frente às demais amostras.

Um fato que vale mencionar é que a amostra que apresentou maior aumento na quantidade adsorvida em relação ao sólido não impregnado foi a ZeoY_5Ca (59 mgg⁻¹) contra 33 mgg⁻¹ da amostra ZeoY. Mesmo o sólido Fau_5Ca apresentando melhor performance (74
mgg⁻¹) dentre as amostras impregnadas, esse aumento tem maior contribuição da amostra Fau (63 mgg⁻¹). Em outras palavras, conforme detectado por difração de raios-X, a melhor dispersão aparente do CaCO₃ ao longo do sólido ZeoY quando comparada a amostra Fau parece ter promovido melhor incremento na performance da amostra impregnada.

Em todos os casos, fica evidente a necessidade da impregnação do CaCO₃ nas amostras, uma vez que a performance na remoção de Cd²⁺ é incrementada em todos os casos, possivelmente, devido à contribuição adicional de sítios de adsorção. Somado a isso, realizouse um experimento adicional com uma amostra Fau precipitada com Ca na concentração teórica de 2,5%. O resultado do teste de adsorção para essa amostra mostrou uma remoção em torno de 50% de Cd²⁺, portanto, menor do que os 56,45% encontrados para a amostra Fau_5Ca. Logo, seria razoável expandir essa tendência para as demais estruturas utilizadas no presente trabalho (amostras ZeoY e BEA). Nesse sentido, não produziu-se amostras com outros teores de Ca.

Baseado nos resultados preliminares, para os demais experimentos serão utilizadas as amostras de Zeólitas com teor de 5% de Cálcio.

5.3.2.1. Estudo de Equilíbrio através das Isotermas de Adsorção

O estudo de equilíbrio é importante visto que estabelece dados para desenvolver equações de projeto, pois com a construção das isotermas é possível observar a relação existente entre a quantidade de adsorvato presente na superfície a que está em equilíbrio em solução (VENEU, 2010).

A Figura 23 mostra os dados obtidos experimentalmente e os valores calculados referentes obtidos a partir dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para as três zeólitas em estudo.

Figura 23 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cd pelas amostras de Zeólita Fau_5Ca, ZeoY_5Ca e BEA_5Ca. Condições: pH \cong 6,3, tempo \cong 60 min, massa de adsorvente \cong 0,050 e [Cd²⁺] \cong de 20 a 150 ppm.



As isotermas de adsorção para Cádmio estão em formato convexo e tendendo a formação de um platô à medida que as concentrações iniciais de íons Cd são incrementadas. O formato inicial das curvas indica uma adsorção favorável, porém, à medida que os sítios disponíveis nas Zeólitas são ocupados, fica cada vez mais difícil para os íons que ainda estão na solução encontrarem sítios disponíveis para adsorção.

Du; Lian e Zhu, (2011) diz que o mecanismo de interação dos metais com CaCO₃ incluem principalmente troca iônica e complexação superficial em baixa concentração de metal e dissolução-precipitação em alta concentração de metal.

À medida que a concentração de íons metálicos aumentou a capacidade de captação também aumentou e atingiu um valor de saturação, este valor pode ser calculado por meio de isotermas de adsorção.

As isotermas de Langmuir forneceram a capacidade adsortiva máxima da Zeólitas $(q_{máx})$ a partir do coeficiente angular e a constante de Langmuir (K_L) através do coeficiente linear para adsorção de cádmio. Similarmente, a partir das isotermas de Freundlich, foi possível obter o fator de intensidade de adsorção (1/n) e a constante de Freundlich (K_F) . Tais

parâmetros, juntamente com os coeficientes de correlação linear (R^2) referentes aos gráficos das isotermas, são apresentados na Tabela 6.

| Modelo | Parâmetro | Fau_5Ca | ZeoY_5Ca | BEA_5Ca | |
|------------|--|--------------|---------------|-----------------|--|
| | Qmax (mgg ⁻¹) | 99,81 | 58,54 | 32,83 | |
| Langmuir | K _L (Lmg ⁻¹) | 0,17 | 0,22 | 0,04 | |
| | R _L | (0,06-0,350) | (0,071-0,542) |) (0,040-0,210) | |
| | R ² | 0,998 | 0,994 | 0,997 | |
| Freundlich | KF (mgg ⁻¹) | 39,43 | 32,04 | 5,09 | |
| | 1/n | 0,20 | 0,13 | 0,17 | |
| | R ² | 0,921 | 0,881 | 0,964 | |

Tabela 6 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos Cádmio por Zeólitas.

Onde:

q_{max} é a capacidade adsortiva máxima na monocamada;

K_L é a constante de Langmuir;

K_F é a constante de Freundlich;

1/n é o indicador de adsorção;

R² é o coeficiente de correlação de Pearson.

Através dos valores obtidos e apresentados na Tabela 6, pode-se observar que os dados experimentais indicam um melhor ajuste no modelo de isoterma de Langmuir para as amostras das zeólitas Fau, ZeoY e BEA com teores de 5% de Cálcio.

Segundo Veneu (2010), valores de R_L entre 0 e 1 sugerem uma adsorção favorável. Todos os valores de R_L obtidos para Fau, ZeoY e BEA nas diferentes concentrações iniciais de Cd apresentam-se esta faixa (0< R_L <1), com isso, pode-se afirmar que as isotermas de adsorção para Cd são favoráveis.

No modelo de Langmuir, a adsorção dos cátions metálicos, como os Cd2+ em questão, pode estar ocorrendo em função das reações químicas na superfície homogênea do sólido, em monocamada, sem interação entre outros cátions durante a ocupação dos sítios, sugerindo que o processo adsortivo possa ser controlado por quimissorção (BHATTACHARYA et al., 2015; SAHA et al., 2010; GONÇALVES, 2019).

Para as Zeólita Fau, ZeoY e BEA com teores de 5% de Cálcio dentro do modelo de Langmuir obteve-se na monocamada a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) de 99,81 mgg⁻¹, 58,54 mgg⁻¹, 32,83 mgg⁻¹, respectivamente. A amostra Fau_5Ca apresentou maior quantidade adsorvida frente às demais, o que pode ter relação direta com o menor tamanho de partículas da Zeólitas Fau que, por si só, já apresenta melhor performance em relação aos demais sólidos, além da contribuição do CaCO₃ disperso ao longo de sua superfície. Por outro lado, a esperada baixa quantidade adsorvida da BEA_5Ca, pode estar associada à menor razão Si/Al e também menor teor de CaCO₃ contido nessa amostra (Tabela 5)

A equação de Freundlich pressupõe um modelo de adsorção em multicamadas, em uma superfície formada por um número limitado de sítios ativos nos quais as moléculas adsorvidas interagem entre si (SILVA, 2016). Prevê também que a concentração do metal no adsorvente aumenta conforme o aumento da concentração inicial do metal em solução (SADEEK et al., 2015).

O indicador 1/n na Equação de Freundlich refere-se à intensidade e natureza da adsorção apontando se o processo é ou não favorável (GONÇALVES, 2019). Tal parâmetro foi fornecido, para cada íon pelo coeficiente angular da isoterma de Freundlich, e corresponderam a 0,20; 0,13; 0,17 para as amostras Fau_5Ca, ZeoY_5Ca e BEA_5Ca. De acordo com Gonçalves (2019), quando o indicador se situa entre 0,1 e 0,5, a adsorção é favorável. Embora a Isoterma de Freundlich não represente tão bem os processos como o modelo de Langmuir no presente estudo, os valores de 1/n indicam que os processos de adsorção dos íons estudados são favoráveis.

5.3.3. Efeito do Tempo de Contato

O tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014b; TEIXEIRA, 2020). Em outras palavras, descreve o comportamento cinético da adsorção pelas amostras de Zeólitas, que no presente trabalho, foi realizado na concentração de 30 ppm.

5.3.3.1. Cinética de Adsorção

Os parâmetros cinéticos são necessários para determinar as melhores condições operacionais no processo de adsorção, pois uma vez que o sistema atinge o equilíbrio, não

ocorre sorção adicional. Consequentemente demonstra a taxa de adsorção, que determina o tempo de residência do adsorvato na interface sólido/solução, possibilitando o dimensionamento de reatores (VENEU, 2010).

A partir dos dados obtidos, construiu-se o gráfico da quantidade adsorvida no instante t (qt) de Cd²⁺ em função do tempo de contato, conforme a Figura 24, e ainda o estudo da cinética de adsorção pelas Zeólitas através dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Figura 24 - Efeito dos tempos de contato na adsorção de Cd e cinética de pseudo-primeira e pseudosegunda ordens com as amostras ZeoY_5Ca, Fau_5Ca e BEA_5Ca. Condições: $pH \cong 6,3$, tempo $\cong 60$ min,



Fonte: Autoria própria.

As captações máximas de Cd²⁺ pelas amostras Fau_5Ca, ZeoY_5Ca e BEA_5Ca de Zeólitas foram atingidas em 40 minutos. Para as três amostras de Zeólitas modificadas, percebe-se uma rápida adsorção nos primeiros 40 minutos configurando uma primeira etapa da adsorção, em seguida, na segunda etapa é formado um platô com o incremento do tempo. Teixeira (2020) sugere que a rápida adsorção nos primeiros minutos pode ser atribuída a maior disponibilidade dos sítios de adsorção da Zeólitas que, num segundo estágio, se torna constante devido à saturação, provável ocupação total, dos sítios ativos.

Através da análise dos resultados obtidos nas aplicações dos modelos de pseudoprimeira e pseudo-segunda ordem, com a comparação dos coeficientes de correlação linear (R^2) e entre os valores de capacidades adsortivas no equilíbrio (q_e) e experimental, é possível a identificação do modelo que melhor descreve o processo adsortivo para o Cádmio.

Na Tabela 7 são apresentados os valores cinéticos e os coeficientes de correlação linear obtidos para cada modelo empregado.

| Amostra | q _{exp} (mgg ⁻¹) | Pseudo-primeira ordem | | Pseudo-Segunda ordem | | | |
|----------|--|--|----------------------------|----------------------|----------------------------|---|----------------|
| | | q _e (mgg ⁻¹) | K1 (min ⁻¹) | R ² | qe (mgg ⁻¹) | K2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹) | R ² |
| Fau_5Ca | 68,4 | 66,6 | 0,185 | 0,990 | 70,9 | 0,004 | 0,994 |
| ZeoY_5Ca | 43,2 | 42,3 | 0,257 | 0,986 | 44,3 | 0,011 | 0,998 |
| BEA_5Ca | 31,1 | 29,8 | 0,203 | 0,962 | 31,6 | 0,011 | 0,991 |

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos da adsorção dos metais pelas Zeólitas faujasitas.

Fonte: Autoria própria.

Pode-se verificar que os dados cinéticos obtidos se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem (R^2 mais próximo de 1) quando comparado com o modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando um R^2 de 0,994 para Fau_5Ca, 0,998 ZeoY_5Ca e 0,991 BEA_5Ca. Os valores calculados de q_e obtidos com o modelo de pseudo-segunda ordem foram de 70,9 mgg⁻¹, 44,3 mgg⁻¹ e 31,6 mgg⁻¹ para Fau_5Ca, ZeoY_5Ca e BEA_5Ca, respectivamente. Estes valores quando comparados aos obtidos pelo q_{exp} demonstram coerência, a saber, foram obtidos os valores de 68,4 mgg⁻¹ para Fau_5Ca, 43,2 mgg⁻¹ ZeoY 5Ca e 31,1 mgg⁻¹ BEA 5Ca.

Os resultados obtidos sugerem que a cinética de adsorção de Cádmio pelas amostras de Zeólitas seguem o modelo de pseudo-segunda ordem. Veneu (2010) em seus estudos sobre o tratamento de soluções aquosas contendo Cádmio por processo de biossorção/bioflotação obteve o comportamento parecido e sugeriu que isto se deve a taxa limitante da sorção é a sorção química.

Por outro lado, a que se ressaltar que os valores obtidos no modelo pseudo-primeira ordem, apresentaram também bons ajustes. Apresentando um R^2 de 0,990 para Fau_5Ca, 0,986 ZeoY_5Ca e 0,962 BEA_5Ca. Os valores calculados de q_e obtidos com o modelo de pseudo-primeira ordem foram de 66,6 mgg⁻¹, 42,3 mgg⁻¹ e 29,8 mgg⁻¹ para Fau_5Ca, ZeoY_5Ca e BEA_5Ca, respectivamente. Estes valores quando comparados aos obtidos pelo q_{exp} também demonstram a concordância esperada pelos estudos cinéticos.

O modelo de pseudo-primeira ordem considera que a sorção acontece em sítios específicos e não existe interação entre as espécies adsorvidas, ou seja, neste modelo a velocidade é dada em função da concentração dos sítios não ocupados (TEIXEIRA, 2020).

Dentre as amostras de Zeólitas, a Fau_5Ca e a ZeoY_5Ca apresentaram melhores valores quando comparada a BEA_5Ca analisando o modelo de pseudo-segunda ordem. Mais uma vez, podemos considerar que este fato se deve a relação Si/Al na estrutura das zeólitas Fau e ZeoY onde há mais Al nas amostras e também maior incorporação de CaCO₃, sendo assim pode-se sugerir que estes sítios de adsorção estão localizados em posições mais favoráveis e em maior quantidade para ocorrer a troca iônica.

Como o melhor ajuste foi obtido para o modelo de pseudo-segunda ordem, pode-se sugerir ainda que a taxa limitante da adsorção é a química envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou seja, troca iônica entre cátions metálicos e os sítios ativos no adsorvente (VENEU, 2010; RODRIGUES, 2014).

6. <u>CONCLUSÕES</u>

A presente pesquisa avaliou a eficiência da remoção de cádmio de soluções aquosas sintéticas empregando-se Zeólitas previamente sintetizadas e uma amostra comercial impregnadas com teores diferentes de cálcio como material adsorvente.

As amostras Fau e ZeoY possuem menor razão Si/Al, calculada entre 1,5 e 2,7, característica da Zeólita Y, e se mostram promissoras para a eficiência na adsorção visto que relação Si/Al, são requeridas, pois maior número de sítios de troca iônica são gerados.

Quanto ao incremento de cálcio nas estruturas das Zeólitas favoreceram ainda mais as amostras visto que melhoraram a eficiência de remoção de metal, logo, a combinação Zeólitas + CaCO₃ foi fundamental para garantir um incremento na eficiência de remoção dos íons Cd²⁺. As amostras com teores de 5% se mostraram melhores, pois sugere-se que teve uma melhor distribuição superficial do carbonato de cálcio ao longo da superfície zeolítica, enquanto as amostras com 10% de cálcio apresentaram uma maior eficiência quando comparada a amostra pura. Entretanto, quando comparada as amostras com 5% teve um desempenho menor, muito provavelmente, em função da agregação de partículas do CaCO₃ ao longo das Zeólitas. Através do DRX foi possível visualizar diversos picos atribuídos ao CaCO₃, sugerindo que a distribuição ao longo da estrutura com 10% de Ca foi menos eficiente. Através do MEV foi possível verificar que os cristais da amostra ZeoY são maiores do que a amostra Fau. Entre as demais amostras não foram apresentadas diferenças significativas entre a morfologia dos cristais. Cristais de CaCO₃ superficial estavam ausentes nas amostras Fau com 5% e 10% de Ca e presente na amostra de ZeoY com 10% Ca. Em relação ao EDS a razão Si/Al está entre 1,3-1,1 para as amostras Fau e ZeoY e seus derivados, semelhante aos obtidos por FRX. A razão Al/Na também está próxima de 1,0 para todas as amostras de Fau e ZeoY, sugerindo que o Cálcio presente consiste em CaCO₃.

Os espectros do RMN de ²⁹Si das amostras Fau e ZeoY são muito similares com sinais intensos e distinguíveis, com sinais entre -80 ppm a -90 ppm evidenciam a formação da estrutura Faujasita nanométrica com alto teor de Al, altamente ordenada com diferentes graus de cristalidade, onde a o espectro mais definido da ZeoY sugere-se que está amostra seja mais cristalina quando comparada a Fau. Com a impregnação de 10% Ca na amostra Fau diferença significativa no espectro pode ser notada. Para a amostra BEA os sinais são apresentados entre -90 a -110 ppm devido a estrutura com alto teor de Si.

Para os espectros de RMN de ²⁷Al apresentam um sinal próximo a 60 ppm correspondendo as espécies de alumínio tetraédrico inseridos na estrutura zeolítica, com a modificação com CaCO₃ não prejudicou os Al, preservando os sítios de troca iônica. Para BEA a amostra pura apresentou um sinal em 0 ppm atribuído ao alumínio extra rede, após impregnação pode ter ocorrido a dissolução Al não estrutural, apresentando somente o sinal próximo a 55 ppm.

Nesse sentido, as amostras impregnadas com 5% de Ca, obtiveram os resultados mais relevantes, quando comparas a amostra pura e a com 10 % de Ca, visto que a amostra teve um incremento na eficiência da adsorção significativo.

As isotermas de adsorção para Cd^{2+} mostraram perfis favoráveis para as três amostras de Zeólitas e os dados obtidos se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de Langmuir indicando uma adsorção em monocamada, com q_{max} de 99,81 mgg⁻¹, 58,54 mgg⁻¹ e 32,83 mgg⁻¹ e R² de 0,998; 0,994 e 0,997 para Fau_5Ca, ZeoY_5Ca e BEA_5Ca, respectivamente.

Para o estudo cinético do processo de adsorção as interações entre Cd²⁺ e as amostras de Zeólitas foi apresentada uma fase inicial rápida em 40 minutos com a remoção máxima sendo atingida nessas condições.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todas as amostras de Zeólitas, sugerindo que a quimissorção governa o processo adsortivo com os parâmetros de qe de 70,9 mgg⁻¹, 44,3 mgg⁻¹ e 31,6 mgg⁻¹ e R²

0,994; 0,998 e 0,991 demonstrando coerência q_{exp} de 68,4 mgg⁻¹1, 43,2 mgg⁻¹ e 31,1 mgg⁻¹ para Fau_5Ca, ZeoY_5Ca e BEA_5Ca, respectivamente.

Os resultados apresentados mostram que a impregnação da Zeólita com teores controlados de Cálcio é promissora para adsorção de Cádmio, elevando a eficiência do processo de adsorção significativamente.

6.1. PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

Para a defesa da Dissertação esperamos obter os resultados para um melhor entendimento do comportamento do material, para afirmações ainda mais exatas e justificáveis, através das análises de Fisissorção de Nitrogênio (BET) para determinar a área específica, volume de poros e a área de microporos para publicação em periódicos.

E para continuação da pesquisa em busca da compreensão do processo adsortivo das Zeólitas sintetizadas, testes envolvendo o processo adsortivo com outros metais, em um sistema multimetálico e a regeneração destas, para o estudo ciclos de utilização suportados pelos mesmos materiais.

7. <u>REFERÊNCIAS</u>

ALMEIDA, N. C. SÍNTESE DE FAUJASITA MESOPOROSA POR SÍNTESE DIRETA UTILIZANDO SOFT TEMPLATE. Dissertação (mestrado)—Seropédica/RJ: UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO, 2017.

ALVER, E.; METIN, A. Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 59–67, 15 ago. 2012.

BHATTACHARYA, K. et al. Mesoporous magnetic secondary nanostructures as versatile adsorbent for efficient scavenging of heavy metals. **Scientific Reports**, v. 5, 25 nov. 2015.

BORTOLATTO,L.B.DesenvolvimentodeMateriaisEstruturadosHierarquicamentea PartirdeZeólitasdoTipoY.Tese(doutorado)—Florianópolis:UniversidadeFederal deSanta Catarina, 2019.

BRAGA, B. et al. Introdução à Engenharia Ambiental: O Desafio do Desenvolvimento Sustentável. 2^a ed. [s.l: s.n.].

BRANCA, J. J. V.; MORUCCI, G.; PACINI, A. Cadmium-induced neurotoxicity: Still much adoNeural Regeneration ResearchWolters Kluwer Medknow Publications, , 1 jan. 2018.

BRASIL. Lei nº 9.433 - PNRH, de 8 de jan. de 1997.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357/2005. 18 mar. 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430/2011. 16 maio 2011.

BRASIL. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021.

BURAKOV, A. E. et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A reviewEcotoxicology and Environmental SafetyAcademic Press, 1 fev. 2018.

CARLOS, F. Adsorção dos corantes reativos vermelho BF - 4B e amarelo BF - 3R 200% por argila verde-clara. Monografia (graduação)—Mossoró: Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 2020.

CAYLLAHUA, J. E. B.; Flotação biossortiva de níquel e alumínio usando a cepa Rhodococcus opacus.Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

CHA, K. et al. Substance flow analysis of cadmium in Korea. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 71, p. 31–39, 2013.

CHEN, G. et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by synthetic mineral adsorbent: Performance and mechanisms. **Applied Surface Science**, v. 409, p. 296–305, 1 jul. 2017.

CHENG, Z. L.; LI, Y. X.; LIU, Z. Novel adsorption materials based on graphene oxide/Beta zeolite composite materials and their adsorption performance for rhodamine B. Journal of Alloys and Compounds, v. 708, p. 255–263, 2017.

COELHO, G. F. et al. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell Anacardium occidentale L. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 514–525, 1 dez. 2014.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. United States of America: CRC Press LLC, 1998.

CORRÊA, N. S. Avaliação dos métodos de remoção de metais pesados (Pb,Cd e Ni) por bioadsorção em efluentes contaminados. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) —Niteroi: Universidade Federal Fluminense, jan. 2021.

DE OLIVEIRA, D. F. et al. Synthesis of zeolites with different chemical and textural properties for metal ions removal from aqueous solutions. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 12, p. 3441–3451, 1 dez. 2017.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A reviewJournal of Hazardous Materials, 15 set. 2008.

DING, X. et al. The effects of waste cement on the bioavailability, mobility and leaching of cadmium in soil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 16, 2 ago. 2021.

DU, Y.; LIAN, F.; ZHU, L. Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 7, p. 1763–1768, jul. 2011.

ESAIFAN, M. et al. Synthesis of Hydroxy-Sodalite/Cancrinite Zeolites from Calcite-Bearing Kaolin for the Removal of Heavy Metal Ions in Aqueous Media. **Minerals**, 2019, 9, 484. https://doi.org/10.3390/min9080484.

ESMAEILI, H.; TAMJIDI, S.; ABED, M. Removal of Cu(Ii), Co(ii) and Pb(ii) from synthetic and real wastewater using calcified Solamen Vaillanti snail shell. **Desalination and Water Treatment**, v. 174, p. 324–335, 1 jan. 2020.

FREITAS, J. C. C. Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao estudo de Zeólitas. Dissertação (mestrado)—São Paulos: Universidade de São Paulo, 1994.

GAUTAM, R. K. et al. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regenerationJournal of Environmental Chemical EngineeringElsevier Ltd, 2014.

GONÇALVES, M. B. Síntese e utilização da zeólita NaX na adsorção demetais pesados a partir de soluções aquosas. Dissertação (mestrado)—Volta Redonda: Universidade Federal Fluminense, 2019.

GONCALVES, M. B. et al. Nanostructured faujasite zeolite as metal ion adsorbent: Kinetics, equilibrium adsorption and metal recovery studies. **Water Science and Technology**, v. 83, n. 2, p. 358–371, 15 jan. 2021.

GUSIATIN, Z. M. et al. A mineral by-product from gasification of poultry feathers for removing cd from highly contaminated synthetic wastewater. **Minerals**, v. 10, n. 12, p. 1–18, 1 dez. 2020.

HILDEBRANDO, E. A. Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de cau-lim da Amazônia como fonte de silícioe alumínio: aplicação como adsorvente. Tese (doutorado)—São Paulo/SP: Universidade de São Paulo, jul. 2012.

HONG, M. et al. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. Chemical Engineering Journal, v. 359, p. 363–372, 1 mar. 2019.

INÁCIO, A. F. Metalotioneína e Metais em Geophagus brasiliensis-Acará. Tese (Mestrado em Saúde Pública)—[s.l.] Fundação Oswaldo Cruz, mar. 2006.

IRANNAJAD, M.; HAGHIGHI, H. K.; MOHAMMADJAFARI, A. Heavy metals adsorption by nanozeolites: effect of sodium hexametaphosphate. **Environmental Earth Sciences 2016 75:13**, v. 75, n. 13, p. 1–7, 30 jun. 2016.

ISMAEL, I. S.; MELEGY, A.; KRATOCHVÍL, T. Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Zeolites. **Geotechnical and Geological Engineering**, v. 30, n. 1, p. 253–262, fev. 2012.

IZA. Database of Zeolite Structures. 2019.

JI, F. et al. Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 325–333, 5 out. 2012.

JULIN, B. et al. Dietary cadmium exposure and risk of postmenopausal breast cancer: A population-based prospective cohort study. **Cancer Research**, v. 72, n. 6, p. 1459–1466, 15 mar. 2012a.

JULIN, B. et al. Dietary cadmium exposure and prostate cancer incidence: A populationbased prospective cohort study. **British Journal of Cancer**, v. 107, n. 5, p. 895–900, 21 ago. 2012b. KARGI, F.; CIKLA, S. Determination of model parameters for zinc (II) ion biosorption onto powdered waste sludge (PWS) in a fed-batch system. Journal of Environmental Management, v. 85, n. 4, p. 883–890, dez. 2007.

KIPPLER, M. et al. Factors influencing intestinal cadmium uptake in pregnant Bangladeshi women-A prospective cohort study. **Environmental Research**, v. 109, n. 7, p. 914–921, out. 2009.

KIPPLER, M. et al. Issue 2) Editora: National Institute of Environmental Health Sciences Environ Health Perspect. [s.l.] Environmental Health Perspectives, 2012. Disponível em: http://dx-doi.ez24.periodicos.capes.gov.br/l0.1289/ehp.1103711>.

KOBIELSKA, P. A. et al. Metal-organic frameworks for heavy metal removal from waterCoordination Chemistry ReviewsElsevier B.V., , 1 mar. 2018.

LACERDA, L. V. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoelétrica de Candiota-RS. Dissertação de Mestrado—Porto Alegre/RS: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2015.

LE CROIZIER, G. et al. Significance of metallothioneins in differential cadmium accumulation kinetics between two marine fish species. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 462–476, 1 maio 2018.

LEWIS, C. et al. Genetic variation in bioaccumulation and partitioning of cadmium in Theobroma cacao L. Science of the Total Environment, v. 640–641, p. 696–703, 1 nov. 2018.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova Escola**, v. 33, p. 199–205, 27 set. 2011.

LUNA, F. J. Modificação de zeólitas para uso em catáliseDivulgação Quim. Nova. [s.l: s.n.].

LUZ, A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. CETEM/CNPQ, v. 68, p. 35, 1995.

MA, X. et al. Efficient biosorption of lead(II) and cadmium(II) ions from aqueous solutions by functionalized cell with intracellular CaCO3 mineral scaffolds. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 70–78, 1 jun. 2015.

MAHMOOD, Z. et al. Adsorption studies of cadmium ions on alginate-calcium carbonate composite beads. **Applied Water Science**, v. 7, n. 2, p. 915–921, maio 2017.

MANCERA-RODRÍGUEZ, J.; ÁLVAREZ-LEÓN, R. Estado del Conocimiento de las Concentraciones de Mercurio y otros Metales Pesados en Peces Dulceacuícolas de Colombia. Acta Biológica Colombiana, v. 11, n. 1, p. 3–23, 2006.

MARRA JUNIOR, W. D. Tratamento de efluentes gasosos. In: CALIJURI, M. DO C.; CUNHA, D. G. F. (Eds.). Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2013.

MISAELIDES, P. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 144, n. 1–3, p. 15–18, 2011.

MUSTRA, C. Aplicação da técnica de espectrofotometria de absorção atómica na análise de metais e metalóides em amostras biológicas. Dissertação de Mestrado—Lisboa: Universidade de Lisboa, 2009.

NASCIMENTO, C. R. et al. Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de sílicio e alumínio. **Cerâmica**, v. 60, p. 63–68, 2014a.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014b.

OLIVEIRA, M. A. M.; MAINIER, F. B.; FERNANDES, L. H. A Volatilidade dos Revestimentos de Cádmio com Detecção Atraves da Técnica de Voltametria por Pulso Diferencial. VIII SEGeT –Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. Anais...Resende/RJ: 2011.

OLMEDO, P. et al. Dietary determinants of cadmium exposure in the Strong Heart Family Study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 100, p. 239–246, 1 fev. 2017.

PAVLOVIĆ, M. D. et al. Rapid cationic dye adsorption on polyphenol-extracted coffee grounds-A response surface methodology approach. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 45, n. 4, p. 1691–1699, 2014.

PRATTI, L. M. et al. Effects of textural and chemical properties of β -zeolites on their performance as adsorbents for heavy metals removal. **Environmental Earth Sciences**, v. 78, n. 17, 1 set. 2019.

PRIETO, M.; CUBILLAS, P.; FERNÁNDEZ-GONZALEZ, Á. Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67 (20), p. 3859–3869, 2003.

RIBAS, M. C. Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - Estudos em batelada e coluna de leito fixo. Tese de Doutorado—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15 (5–6), p. 42–46, 2010.

RODRIGUES, A. P. H. Estudo da adsorção de íon cádmio do meio aquoso utilizando compósito magnético Mn3O4/Fe3O4. Dissertação (mestrado)—Belo Horizonte/MG: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, jan. 2014.

SÁ, G. R. Síntese seca de zeólita beta a partir de precursores mesoporosos tipo sba-15 com diferentes métodos de carbonização. Dissertação (Mestrado)—Seropédica/RJ: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2017.

SADEEK, S. A. et al. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 400–409, 1 nov. 2015.

SAHA, P. et al. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 874–882, 15 dez. 2010.

SANTOS, G. M. **Modificação de Zeólita *BEA com óxido de ferro (III)**. Dissertação de Mestrado—Brasília / DF: Universidade de Brasília, 2021.

SATARUG, S. et al. Cadmium, environmental exposure, and health outcomesEnvironmental Health Perspectives, fev. 2010.

SHI, X. et al. Effects of EDTA and Boric Acid on the Morphology of Particles. Journal of Nanomaterials, vol. 2012, Article ID 532847, 5 pages, 2012. https://doi.org/10.1155/2012/532847

SILVA, A. M. Caracterização química e mineralógica de zeólitas naturais com potencial para aplicação em tratamentos de efluentes. Monografia—Pato Branco: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

SILVA, B. J. B. et al. Análise quantitativa das zeólitas ferrierita, ZSM-5 e mordenita presentes em amostras sintetizadas. **Ceramica**, v. 61, n. 357, p. 14–22, 2015.

SISINNO, C. L. S.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. **Princípios de Toxicologia Ambiental**. 1^a ed. [s.l: s.n.]. v. 1^o

SOUZA, V. L. et al. Efeitos do cádmio na anatomia e na fotossíntese de duas macrófitas aquáticas. Acta bot. bras, v. 23 (2), p. 343–354, 2009.

TAGLIAFERRO, G. V et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em soluçãoQuim. Nova. [s.l: s.n.].

TEIXEIRA, R. S. et al. **Remoção de Níquel a partir de Soluções Aquosas utilizando Zeólitas Faujasitas Nanoestruturadas**. Anais do III Simpósio de Ciências do Meio Ambiente. **Anais**...Rio de Janeiro, Universidade Veiga de Almeida: Anais do III Simpósio de Ciências do Meio Ambiente, 2019. TEIXEIRA, R. S. Síntese de Zeólitas Faujasitas Nanoestruturadas na Remoção de Níquel e Cobalto a Partir de Soluções Aquosas. Dissertação Mestrado—Volta Redonda: Universidade Federal Fluminense, 2020.

VÁSQUEZ, T. G. P. Avaliação da Remoção de Cd e Zn de Solução Aquosa por Biossorção e Bioflotação com Rhodococcus opacus. Dissertação (mestrado)—Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 29 ago. 2005.

VENEU, D. M. Tratamento de Soluções Aquosas contendo Zinco, Cobre e Cádmio por **Processo de Biossorção/Bioflotação**. Dissertação de Mestrado—Rio de Janeiro: Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 27 ago. 2010.

VENEU, D. M. et al. Avaliação de lodo composto por celulose e cargas minerais no tratamento de efluente contendo metais. **O Papel**, v. 80 (1), p. 59–65, jan. 2019.

VENEU, D. M.; TOREM, M. L.; PINO, G. A. H. Fundamental aspects of copper and zinc removal from aqueous solutions using a Streptomyces lunalinharesii strain. **Minerals Engineering**, v. 48, p. 44–50, 2013.

VICENTE, J. G. P. Síntese e propriedades da zeólita faujasita nanométrica aplicada à catálise básica. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2015.

VIEIRA, L. R. et al. Toxicidade de cádmio em plantas. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 19, p. 1574–1588, 2015.

WANG, G.; FOWLER, B. A. Roles of biomarkers in evaluating interactions among mixtures of lead, cadmium and arsenic. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 233, n. 1, p. 92–99, 15 nov. 2008.

WANG, P. et al. Enhanced Removal of Malachite Green Using Calcium-Functionalized Magnetic Biochar. International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 19, n. 6, 1 mar. 2022.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysisSolid State Ionics. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/ssi>.

ZANIN, E. et al. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 194-200, ISSN 0957-5820, https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008, 2017.

ZARE, E. N.; MOTAHARI, A.; SILLANPÄÄ, M. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review. **Environmental Research**, v. 162, p. 173–195, 1 abr. 2018.

ZHANG, J. et al. Influence of the nature of amino acids on the formation of mesoporous LTA-type zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 252, p. 79–89, 2017.

ZHOU, C. et al. Inhibitory effects of Ca2+ on ammonium exchange by zeolite in the long-term exchange and NaClO–NaCl regeneration process. **Chemosphere**, v. 263, 1 jan. 2021.