

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRO REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

ESTUDOS DO PROCESSO DE REMOÇÃO DO Ni<sup>2+</sup> EM AMBIENTE AQUOSO  
PELA ESCOLECITA-Na

Bolsista: Rosane dos Santos Bindá, FAPEAM

Manaus  
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRO REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL  
PIB-E/0108/2014  
ESTUDOS DO PROCESSO DE REMOÇÃO DO Ni<sup>2+</sup> EM AMBIENTE AQUOSO  
PELA ESCOLECITA-Na

Bolsista: Rosane dos Santos Bindá, FAPEAM  
Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Paulo Rogério da Costa Couceiro

Manaus

2015

Já não há meio ambiente... Mas preservemos o terço de ambiente que nos resta.

Veríssimo Andrade

## Resumo

As zeólitas natural vêm sendo aplicadas nos processos de retenção de cátions metálicos tóxicos presentes em efluentes industriais. Elas são seletivas para os cátions cádmio, cromo, mercúrio, manganês e níquel devido a sua excelente capacidade de troca catiônica e cinética de reação. Em 2013, no Departamento de Química/ICE/UFAM, foi iniciado o estudo com zeólitas natural (PIB-E\_0109\_2013), especificamente a escolecita natural ( $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), do município Nova Hartz/RS, em que nesta foi realizada troca catiônica do  $\text{Ca}^{2+}$  pelo  $\text{Na}^+$  (substituição estrutural) visando aumentar seu poder adsorptivo frente ao íon  $\text{Ni}^{2+}$  em meio aquoso. Foram realizadas análises de Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ponto de Carga Zero (PCZ) e determinação do tempo de saturação do  $\text{Ni}^{2+}$ . Os dados de DRX confirmaram a ocorrência de fase do mineral escolecita (SC), foi observado a ocorrência de algumas reflexões de baixa intensidade referentes a outros minerais zeolíticos como estilbita, laumontita, natrolita e mesolita em menores proporções. A imagem de MEV da amostra de escolecita mostra que a morfologia externa de cristais dispersos com característico aspecto fibroso. O PCZ foi determinado a partir da média aritmética dos valores de pH's que se mantiveram constantes após certo tempo de contato, os valores encontrados foram: 6,66 (SC-Na/NAT), 6,60 (SC-Na/PG) e 6,58 (SC Na/PAM). O estudo de adsorção para o íon  $\text{Ni}^{2+}$  não apresentou bons resultados na determinação do tempo de saturação, onde a capacidade máxima de adsorção,  $q_e$ , não foi superior a  $11,0 \text{ mg g}^{-1}$ , para uma solução de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

Introdução .....	7
Métodos Utilizados .....	11
Resultados e Discussão .....	13
Conclusão .....	17
Agradecimentos .....	18
Referências Bibliográfica .....	19

## Introdução

Atualmente, o mundo está enfrentando uma preocupante crise de água, devido à falta de purificação da mesma. Com o desenvolvimento acelerado das diversas indústrias, uma enorme quantidade de águas residuais tem sido produzida a partir dos processos industriais e esses efluentes contaminados com cádmio, cromo, mercúrio, manganês e níquel, que facilmente atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, causando danos às fontes de abastecimento de água e efeitos negativos sobre a biota dos ecossistemas.

A remoção destes contaminantes requer tecnologias de custos elevados, uma variedade de técnicas tem sido desenvolvida nas últimas décadas para o tratamento de águas residuais. Atualmente, a adsorção ganhou destaque pelo seu simples processo e eficácia, no tratamento de águas residuais, além do mais o sucesso da técnica depende em grande parte do desenvolvimento de uma eficiente adsorvente (WANG, S. e PENG, Y., 2010 e AHSAN *et al.*, 2001).

As zeólitas naturais são materiais acessíveis, de baixo custo e excelentes trocadores iônicos, razão pela qual são geralmente empregadas para a adsorção de contaminantes metálicos. A capacidade de adsorção das zeólitas é resultante da sua alta área superficial e de sua carga líquida negativa nos canais de sua estrutura que atraem cátions tais como metais pesados. Por estas razões, diferentes zeólitas têm sido estudadas como adsorventes de contaminantes metálicos (PEÑA *et al.*, 2000; JIMENEZ *et al.*, 2004).

Diante do exposto, foi iniciado no Departamento de Química/ICE/UFAM foi iniciado o estudo com zeólita natural (PIB-E\_0109\_2013), especificamente a escolecita natural (sigla do sistema IZA), NAT; fórmula química  $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (WANG e PENG, 2010), obtida do município Nova Hartz/RS, em que nesta foi promovida a troca catiônica do  $\text{Ca}^{2+}$  pelo  $\text{Na}^+$  (substituição estrutural) visando aumentar seu poder adsortivo frente ao íon  $\text{Ni}^{2+}$  em meio aquoso (simulação de sistema aquoso contaminado). Os resultados preliminares se mostram promissores quanto aos ensaios de adsorção à temperatura ambiente, e os dados ajustados aos modelos matemáticos de isothermas de Langmuir (VERMEULAN *et al.*, 1966) e Freundlich (HUTSON e YANG, 2000). O interesse pelo íon  $\text{Ni}^{2+}$  é devido este

ser um agente contaminante comumente encontrado em ambiente aquático devido ao descarte de baterias de equipamentos eletrônicos.

Mais esses resultados, por si só são incompletos, eles indicam que o efeito da temperatura pode ser quase tão importante como o pH para determinar o comportamento de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$ , bem como conhecer e compreender a sua cinética de reação ou a interferência de íons concorrentes e de ligantes complexantes.

Pois valores de pH apresentados por muitos sistemas naturais de água e solos para fração de  $\text{Ni}^{2+}$  adsorvido, por exemplo, aumenta acentuadamente a partir de pH de 6 a 8. E a temperatura é outra variável importante em sistemas de águas naturais, com variações sazonais de 30 °C não é incomum. Obviamente, se o grau de adsorção varia com a temperatura, isto pode ter um impacto significativo sobre a acumulação de metais traços por sedimentos.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a influência dos parâmetros experimentais, tais como pH e temperatura no processo de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  pela escolecita-Na, bem como estabelecer o modelo cinético mais provável para descrever o mecanismo de reação e determinar os principais parâmetros termodinâmicos (Energia de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ ; Entalpia,  $\Delta H^\circ$ ; e Entropia;  $\Delta S^\circ$ ).



## Revisão Bibliográfica

O elevado dos métodos convencionais utilizados no de tratamentos de efluentes vinculado às severas exigências das políticas ambientais atuais vem incentivando a pesquisa e o desenvolvimento de métodos alternativos que garantam eficiência e baixo custo. Um bom exemplo disso é o uso de materiais adsorventes naturais e/ou sintéticos que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos (CHUI, 2005; FUNGARO e IZIDORO, 2006; JIMENEZ *et al.*, 2004).

Dentre esses materiais destacam-se as zeólitas, que englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos com características comuns. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, hidratados, de cátions alcalinos e alcalinos terrosos que possuem uma estrutura tridimensional (tectossilicatos). Elas apresentam canais e cavidades, cujas aberturas variam de uma zeólita para outra. Por isso, são caracterizados por sua habilidade de se hidratar e desidratar reversivelmente e por trocar cátions, sem que haja mudanças da sua estrutura principal. Devido as suas propriedades físico-químicas, esses minerais garantem algumas vantagens tais como baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos íons metálicos e possibilidade de reutilização do adsorvente.

Os metais traços podem ser imobilizados pelas zeólitas por dois mecanismos: adsorção química e, principalmente, troca iônica. A capacidade de adsorção das zeólitas depende do seu volume poroso e do diâmetro dos poros, por isso são também chamadas de peneiras moleculares. A capacidade de adsorção também depende da natureza, composição química, pH e temperatura da solução, e das características dos cátions trocáveis (CORREIA *et al.*, 2010).

A literatura mostra que a zeólitas escolecita tem se demonstrado com uma excelente capacidade adsortiva para alguns compostos orgânicos e cátions metálicos poluentes em meio aquoso. Portanto, em 2013 foi iniciado no Departamento de Química/ICE/UFAM um estudo com a escolecita natural (PIB-E\_0109\_2013) oriunda do município Nova Hartz/RS, em que o  $\text{Ca}^{2+}$  foi permutado por  $\text{Na}^+$  (substituição estrutural) visando aumentar seu poder

adsortivo frente ao íon  $\text{Ni}^{2+}$  em meio aquoso (simulação de sistema aquoso contaminado). O prévio estudo dos ensaios de adsorção à temperatura ambiente indica resultado significativo.

No entanto, para que o estudo seja completo e contundente, é necessário avaliar os efeitos da pH e temperatura determinar o comportamento de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$ , bem como conhecer e compreender a sua cinética de reação e determinar os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ ).

## Métodos Utilizados

- Matéria-Prima - aquisição e tratamento da escolecita natural, bem como a caracterização da escolecita-Na foram etapas realizadas no PIB-E\_0109\_2013.
- Difractometria de raios X (DRX) – as amostras foram analisadas em um difratômetro PANalytical (modelo X'PERT PRO MPD), com goniômetro  $\theta/\theta$  e tubo de Cu ( $K\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$ ), 40 kV e 40 mA), na faixa de  $5 - 70^\circ 2\theta$  com passo de  $0,02^\circ 2\theta$ .
- Ponto de Carga Zero (PCZ) – cerca de 0,1 g de adsorvente foi mantido em contato com 50 mL de solução aquosa de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob diferentes pH inicial (2, 3, ..., 12), sob agitação mecânica a 120 rpm a  $25^\circ \text{C}$  e em seguida mediu-se o pH. Os valores de pH iniciais foram ajustados pela adição de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Para as medidas de pH usou-se pHmetro Quimis Q-400AS. O Ponto de Carga Zero (PCZ) foi determinado graficamente pelos valores de pH final *versus* pH inicial.
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – as imagens foram obtidas em um microscópio eletrônica de varredura Carl Zeiss (modelo LEO 435VP). As amostras foram metalizadas com ouro no equipamento Baltec marca SCD050 Sputter Coater.
- Estudos de adsorção do  $\text{Ni}^{2+}$  pela escolecita-Na foram realizados através de ensaios em escala de bancada:
  - (i) Efeito da concentração – 20 mL de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  de interesse com uma concentração inicial ( $C_0$ ) variando de 10 a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  foi misturada com 0,25 g de escolecita, sob agitação magnética, a  $25^\circ \text{C}$ . Após um período de tempo de 1 a 24 h, a suspensão foi filtrada. O teor  $\text{Ni}^{2+}$  presente no filtrado foi quantificado pelo método colorimétrico usando dimetilgloxima em um espectrofotômetro UV-Visível Biospectro, modelo PS-22 (Laboratório de Pesquisa em Físico-Química do Departamento de Química/ICE/UFAM), com comprimento de onda de maior intensidade em 445 nm;
  - (ii) Efeito do pH – o pH será medido no intervalo de 4,0 – 7,0 em sistemas contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$ , esse limite de concentração é superior as concentrações observadas nas águas residuais provenientes das indústrias metropolitanas de São Paulo (CASARINI *et al.*, 2001). O pH será ajustado para os valores

pretendidos pela adição de solução diluída de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) e o procedimento de adsorção será prosseguido conforme detalhado acima.

- (iii) Efeito da temperatura – será adotado o mesmo sistema do procedimento do efeito da concentração, onde as temperaturas examinadas serão 10, 25, 40 e 60 °C.
- o Modelos cinéticos dos mecanismos de adsorção – serão aplicados dois modelos cinéticos para ajustes dos dados experimentais de sorção do Ni<sup>2+</sup>. Os modelos de Lagergren de pseudo-primeira ordem (equação 1),

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_s - q_t) \quad (1)$$

onde  $q_e$  e  $q_t$  (g kg<sup>-1</sup>) são as quantidades de íons de metal (Ni<sup>2+</sup>) adsorvido na escolécita-Na em equilíbrio e em qualquer momento  $t$ , respectivamente, e  $k_1$  é a constante de velocidade de primeira ordem Lagergren, e de pseudo-segunda ordem (equação 2),

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_s - q_t)^2 \quad (2)$$

conforme equações segundo HO e MCKAY (1998).

- o Determinação dos parâmetros termodinâmicos padrão - a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) serão calculadas usando as equações 3 e 4:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (3)$$

em que  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin (K);  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e  $K_L$  (L mol<sup>-1</sup>) é a constante de adsorção de Langmuir, derivada das isotermas a 10, 30, 40 e 60 °C. De acordo com a equação de *van't Hoff*,

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4)$$

$\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  serão obtidas, respectivamente, da inclinação e do intercepto de um gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$ .

## Resultados e Discussão

Os dados de DRX (Figura 1) foram comparados com a base de dados da IZA (2015) confirmando a ocorrência de fase do mineral Escolécita (SC). Algumas reflexões alternaram em intensidades, isso pode ser devido a fatores de espalhamentos da radiação do  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  ou de cuidado durante a preparação das amostras. Também, foi observado a ocorrência de algumas reflexões de baixa intensidade (\*) referente outros compostos do grupo das zeólitas como Estilbita, Laumontita, Natrolita e Mesolita. Minerais em pequena quantidade apresentam picos com baixa intensidade o que dificulta a identificação das demais fases presentes na amostra, desta forma sugere que a amostra não apresenta um elevado grau de pureza.

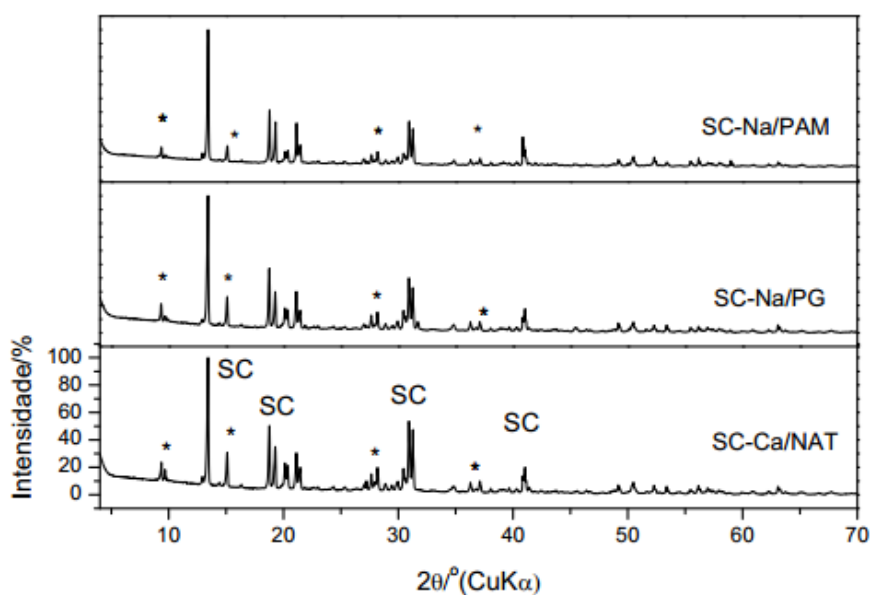


Figura 1. Difratoformas de raios X das amostras de Escolécita: SC-Na/NAT (amostra in natura); SC-Na/PGR (troca catiônica por gravimetria) e SC-Na/PAM (troca catiônica por agitação). As intensidades destacadas com \* são referentes a Estilbita, Laumontita, Natrolita e Mesolita.

A partir das imagens de MEV das amostras de escolécita apresentada na Figura 2. As amostras mostram cristais de aspecto fibroso típico da escolécita, de tamanho variados com quebras nas pontas o que não reproduz um hábito regular desse mineral.

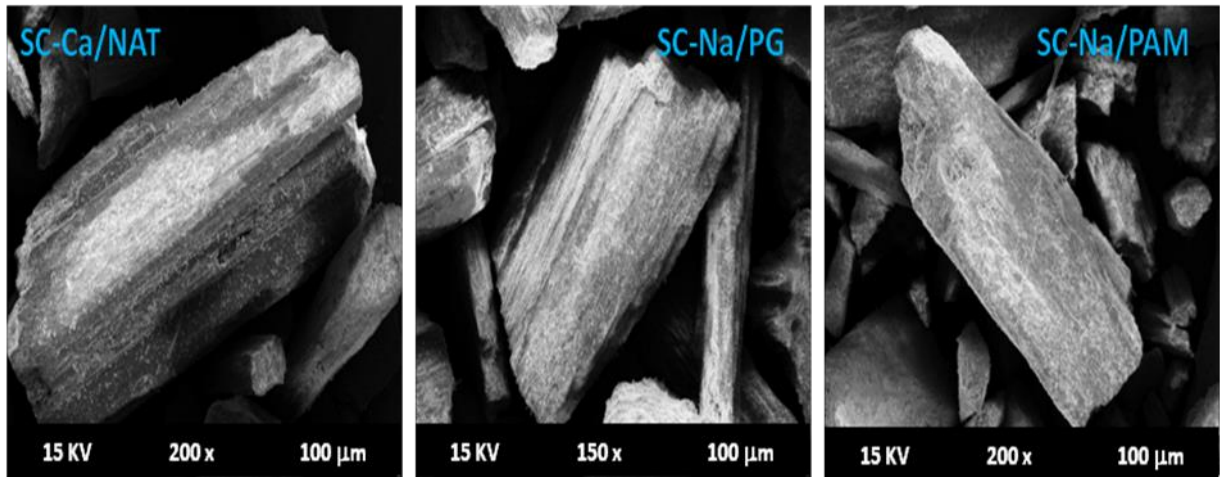


Figura 2. MEV dos cristais das amostras de SC-Na/NAT (a), SC-Na/PG (b) e SC-Na/PAM (c).

A Figura 3 mostra graficamente a relação entre o pH inicial e o final das soluções. O valor de PCZ foi estimado pela média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final, os valores encontrados foram: 6,66 (SC-Na/NAT), 6,60 (SC-Na/PG ) e 6,58 (SC Na/PAM), dessa forma o processo de troca cationica realizado, influenciou na determinação do PCZ, uma vez que na amostra SC-Na/PAM teve um menor valor quando comparado com as demais.

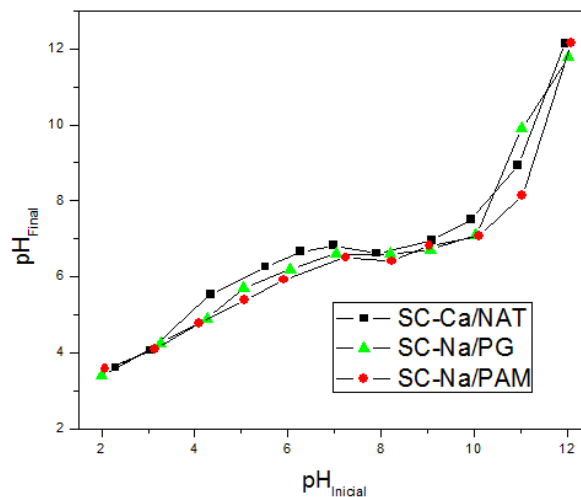


Figura 3. Curvas de titulação para determinação do ponto de carga zero das amostras SC-Na/NAT, SC-Na/PG e SC Na/PAM.

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. O  $pH_{PCZ}$  de adsorventes depende de vários fatores como natureza da cristalinidade, razão Si/Al, conteúdo de impurezas, temperatura, eficiência de adsorção de eletrólitos, grau de adsorção de íons  $H^+$

e  $\text{OH}^-$ , etc. e, portanto, ele deve variar de adsorvente para adsorvente (FUNGARO e BORRELY, 2012).

Sabe-se que quanto maior a razão Si/Al mais ácida é a zeólita, e na escolcita essa relação é baixa, isso explica os valores de do PCZ tenderem a neutralidade e não apresentam diferenças significativas, uma vez que as amostras SC-Na/PG e SC Na/PAM, são zeólitas modificadas.

O gráfico 3, apresenta a porcentagem remoção de metais relacionada com o pH, onde a adsorção máxima ocorre em pH 5. Dessa forma é lícito afirma que o mecanismo de retenção de metal predominante com a escolcita é de troca iônica, uma vez que a precipitação de metais é desfavorecidos em valores de pH inferior a 5,0.

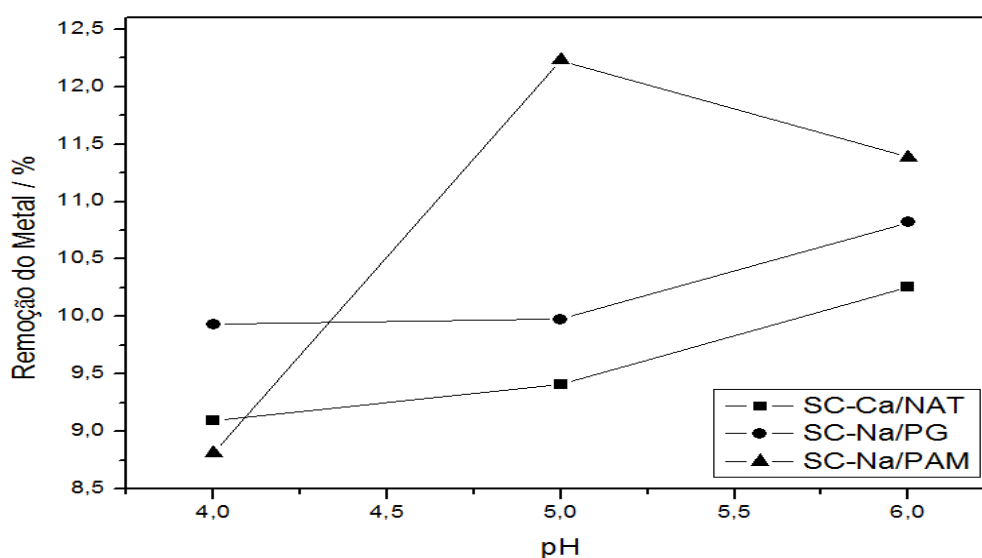


Figura 03 – Gráfico da % de remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  em função do pH.

A influência da temperatura na adsorção apresentou melhor resultado em 50 °C (tabela 1), isso pode ser explicado pelo fato de que a troca catiônica que ocorre no processo de adsorção é de natureza endotérmica, adsorção adequou-se melhor ao modelo da isoterma de Freundlich, com o valor do R, 0,981, para a amostra S-Ca/PAM, todos os resultados de adsorção estão em concordância com os obtidos por Carvalho e colaboradores, 2005.

Tabela 1 – Valores da % de remoção do Ni<sup>2+</sup> em diferentes temperaturas pela escoleCita.

Temperatura (°C)	SC-Ca/NAT	SC-Na/PG	SC-Na/PAM
24	5,5	4,0	6,4
40	4,6	5,0	6,1
50	7,8	8,0	12,5



## **Conclusão**

- Os dados de DRX confirmam a presença de outros grupos de zeolitas nas amostras de escolecita, confirmando que o material possui impureza;
- As imagens do MEV mostraram que o material é fibroso, sendo esta característica principal desta zeolita;
- Os resultados do PCZ mostram que a superfície do material em estudo é praticamente neutra.
- O estudo revelou escolecita que pode ser utilizado na remoção do íons Ni para a purificação de água contaminada, devido a sua eficácia, baixo custo em sua obtenção, permitindo reduzir as concentrações de Ni<sup>2+</sup> para valores abaixo dos limites legais estabelecidos nas leis brasileiras.

- **Agradecimentos**

A FAPEAM pela bolsa de IC. A Técnica Jackieline Veras do Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica –LTMOE/INPA pelas imagens de MEV. Ao CPRM-AM pela análise de DRX. A Faculdade de Biotecnologia-UFAM.

## Referências Bibliográfica

- AHSAN, S., KANECO, S, OHTA, K., MIZUNO, T., KANI, K., Water Research, v. 35, n. 15, p. 3738, 2001.
- BISNOT, M. C.; JARDIM, W. F.; O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e sua importância para o estudo de ambiente. Caderno temático, v. 2, UNICAMP, Campinas, 2004.
- CHUI, Q. S. H.; Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvente de metais. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 10, n. 1, p. 58-63, 2005.
- CORREIA, T. A.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. DE.; MIQUELLUTI, D. J.; SOUZA M. C.; Caracterização de zeólitas do Município de Urupema, SC, e sua capacidade de remoção de  $Cu^{+2}$  de soluções aquosas. Revista de Ciências Agroveterinárias. Lages, v. 9, n.1, p.29-38, 2010.
- FATIN-ROUGE, N.; DUPONT, A.; VIDONNE, A.; DEJEU, J.; FIEVET, P.; FOISSY, A. Removal of some divalent cations from water by membrane-filtration assisted with alginate. Water Research, v. 40, p. 1303-1309, 2006.
- FUNGARO D. A.; IZIDORO, J. C. DE.; Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 735-740, 2006.
- FUNGARO, D. A., BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. Cerâmica. ed. 58, p. 77-83, 2012.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A.; Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. Química Nova, v 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
- PEÑA, Y.P. et al. Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration of copper traces and its determination using flame atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta, v. 403, n. 1-3, p. 243-249, 2000.
- VALIX, M; CHEUNG, W. H; MCKAY, G. Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. Langmuir. v. 20, p. 4574-4582, 2006.

- WANG, S., PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 11-24, 2010.

## Cronograma

Nº	Descrição	2014					2015						
		08	09	10	11	12	01	02	03	04	05	06	07
1	Revisão Bibliográfica	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	
2	Ensaio de adsorção do Ni <sup>2+</sup> /NAT-Na: (i) Variação de C(Ni <sup>2+</sup> )							R					
3	(ii) Variação de pH								R				
4	(iii) Variação de T/°C									R			
5	Estudo de modelos cinéticos									P	P		
6	Determinação parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ e $\Delta S^\circ$ )									N	N		
8	Elaboração do relatório parcial						R						
9	Análise e discussão dos resultados										R	R	
10	Elaboração do Resumo e Relatório Final (atividade obrigatória)											R	R
11	Preparação da Apresentação Final para o Congresso (atividade obrigatória)												R

Legenda:

N – não realizado

P – parcialmente realizado

R – realizado

Observação:

Os modelos cinéticos e os ensaios com variação de temperatura estão em andamento, ou seja, estão sendo finalizados para atingir a plena execução do projeto.