

# Efeito da modificação química da zeólita natural estilbita na remoção de metais pesados presentes em águas residuais

**Glauca Pires Leal**

Bolsista de Iniciação Científica, Eng<sup>a</sup> Química, UFRJ

**Ana Cristina Pereira Duarte**

Orientadora, Eng<sup>a</sup> Química, M.Sc

## Resumo

*Zeólitas naturais possuem capacidade de troca catiônica e grande poder de adsorção. Por estas características são utilizadas, como por exemplo, no tratamento de águas e efluentes e no controle de odores.*

*Para aumentar a capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita são realizados tratamentos para torná-la homoiônica na forma sódica. No primeiro tratamento, a zeólita foi deixada em contato com solução 2N de NaCl e no segundo, com solução 0,5N de NaOH. Com o tratamento, observou-se um aumento na CTC de 0,92 meq/g (STI-orig) para 2,97 e 2,56 meq/g nos tratamentos 1 (STI-NaCl) e 2 (STI-NaOH), respectivamente.*

*Foram conduzidos estudos de adsorção das zeólitas original e modificadas para a avaliação das melhores condições de remoção de metais.*

*A eficiência da remoção de chumbo aumentou de 68%, na STI-orig para 97% na STI-NaCl e 99,9 na STI-NaOH. Já na remoção de Cu, a eficiência aumentou de 21%, na STI-orig, para 31% na STI-NaCl e 96% na STI-NaOH.*

*Cabe ressaltar que a capacidade da zeólita em captar o Pb é efetivamente favorecida com o aumento do pH e da temperatura quando o material utilizado para a remoção é a STI-orig, o mesmo não ocorrendo para a STI-NaCl e a STI-NaOH.*

## 1. Introdução

As zeólitas são aluminossilicatos formados por uma rede tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ . Esses tetraedros ligam-se uns aos outros pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos. Os átomos de Al e Si ocupam o centro do tetraedro e os de oxigênio ocupam os vértices. Sendo o alumínio trivalente, existe um

desbalanceamento de carga que é compensado por outros cátions, como por exemplo, Na, K, Ca e Mg. Esse arranjo confere às zeólitas canais e cavidades de tamanho definidos nos quais se encontram os cátions de compensação ou moléculas de água, os quais possuem grande liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação (1). Essa rede porosa proporciona elevado poder de adsorção devido à grande superfície específica interna. Devido à essas características, as zeólitas podem ser empregadas no tratamento de águas residuais e efluentes, no controle de odores e na agricultura, dentre outras aplicações (2).

A estilbita é uma zeólita cálcica cuja estrutura é formada por dois conjuntos de canais interconectados: um canal com anéis de 10 membros, com 0,49nm x 0,62nm e um canal com anéis de 8 membros com tamanho de 0,27nm x 0,56nm (3).

Sendo a zeólita formada por vários cátions de compensação, esta deve passar por um tratamento (4), cuja finalidade é remover íons específicos de sua estrutura e adicionar uma certa quantidade de um único íon, para que o material se torne homoiônico, ou próximo a essa forma, objetivando a minimização da competição entre os cátions. A estilbita estudada no presente trabalho é proveniente da Bacia do Parnaíba, localizada no Maranhão.

## 2. Objetivo

O presente trabalho teve por objetivo a avaliação do efeito do tratamento químico da estilbita na remoção de cobre (Cu) e chumbo (Pb) e a definição de condições ótimas para remoção desses metais presentes em solução.

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1 Tratamento da Zeólita Natural Estilbita

Dois tipos de tratamentos foram empregados para obtenção da estilbita na forma homoiônica. No primeiro tratamento, a zeólita foi colocada em contato com uma solução 2N de NaCl na razão sólido/líquido de 1:10, sob agitação contínua à temperatura ambiente por 24h. Após o contato, a suspensão foi filtrada e o filtrado seco a 100 °C. No segundo tratamento, a

zeólita foi colocada em contato com uma solução 0,5N de NaOH, repetindo-se o mesmo procedimento apresentado para o tratamento 1.

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada a partir do deslocamento de íons sódio por íons potássio. Para tal, a estilbita foi colocada em contato com uma solução 1M de KCl por 24h, na razão sólido/líquido de 1:40, sob agitação. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o filtrado seco a 100 °C.

### 3.2 Remoção de Metais Pesados

Para avaliar a utilização da estilbita como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais, foram escolhidos o cobre (Cu) e o chumbo (Pb).

Os ensaios de remoção de Cu e Pb foram realizados colocando-se 1g da zeólita em contato com 40mL de solução do metal, sob agitação contínua (16 rpm). Ao final todas as suspensões foram filtradas, sendo os sobrenadantes analisados por Espectrometria de Absorção Atômica para determinação do metal contido na solução residual. Para melhor avaliação da capacidade da estilbita em captar Cu e Pb foram avaliadas as seguintes variáveis: tempo de contato, concentração do metal em solução, pH e temperatura do meio.

#### 3.2.1 Cinética de Remoção.

Nessa etapa foi avaliado o tempo necessário para saturação da zeólita pelo metal em questão. Esse estudo foi realizado apenas para a estilbita original (STI-orig), no qual 1g da amostra foi deixada em contato com o efluente sintético, contendo Cu ou Pb, na concentração de 500mg/L por períodos de 2, 6, 15 e 24h.

#### 3.2.2 Estudo da Influência da Concentração

Para a determinação da capacidade da zeólita em remover metais pesados, bem como o efeito do tratamento da zeólita nessa remoção, foram realizados ensaios de adsorção utilizando-se soluções de chumbo (Pb) na faixa de concentração, aproximadamente, de 50 a 1000mg/L. As amostras utilizadas para esse estudo foram STI-orig, STI-NaCl e STI-NaOH.

O procedimento anterior foi repetido trocando-se apenas a solução de Pb por uma solução de cobre (Cu), na mesma faixa de concentração.

#### 3.2.3 Estudo da Influência do pH

Para a avaliação da influência do pH na eficiência de remoção dos metais, as soluções de Cu e Pb, a uma concentração inicial de 100 mg/L

cada uma, foram ajustadas para pH 3, 7 e 11. Nesse estudo foram utilizadas as amostras STI-orig, STI-NaCl e STI-NaOH.

### 3.2.4 Estudo da Influência da Temperatura

Para a avaliação da influência da temperatura na remoção de Cu e Pb, foram utilizadas as amostras original (STI-orig), tratada com NaCl (STI-NaCl) e tratada com NaOH (STI-NaOH). Os ensaios foram conduzidos nas temperaturas de 25°C, 50°C e 100°C, utilizando-se soluções de Cu e Pb, separadamente, a uma concentração inicial de 500 mg/L.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Tratamento da Zeólita Natural

Conforme ilustrado na Tabela 1, observa-se que o tratamento proporciona um aumento significativo no teor de Na na zeólita, passando de 3,01mg Na/g (STI-orig) para 21,35 e 19,14 mg Na/g para as amostras STI-NaCl e STI-NaOH, respectivamente. Cabe ressaltar que esse aumento no teor de Na está diretamente relacionado ao aumento da CTC, que varia de 0,92meq/g (STI-orig) para 2,97 e 2,56meq/g para a STI-NaCl e STI-NaOH, respectivamente.

**Tabela 1:Obtenção da forma homoiônica e capacidade de troca catiônica.**

<b>Amostras</b>	<b>Na (mg/g)</b>	<b>CTC (meq/g)</b>
STI-orig	3,01	0,92
STI-NaCl	21,35	2,97
STI-NaOH	19,14	2,56

Destaca-se, ainda, que a estilbita apresenta uma CTC teórica de 3,6 meq/g. Valor esse calculado a partir da quantidade de Al presente em sua composição química e de seu peso molecular. Nota-se que com o tratamento é possível atingir uma CTC experimental bem próxima à teórica.

Sendo assim, por apresentar CTC teórica similar a Chabazita (4,0meq/g) (4), a estilbita pode ser empregada no tratamento de efluentes contendo metais pesados.

## 4.2 Remoção de Metais Pesados

### 4.2.1 Cinética de Remoção

A Tabela 2 apresenta a cinética de remoção de Pb e Cu obtida para a estilbita original (STI-orig).

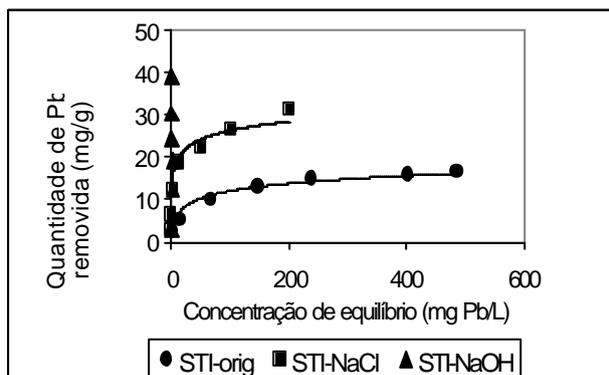
**Tabela 2: Cinética de remoção de metais pela zeólita original**

Tempo de contato (h)	Quantidade de Pb removido (mg/g)	Quantidade de Cu removido (mg/g)
2	14,00	4,04
6	14,97	4,28
15	14,93	5,00
24	14,98	5,28

Com base nesses resultados, observa-se que a quantidade removida de Pb e Cu não varia significativamente com o aumento do tempo de contato. Sendo assim, o tempo de contato de 2 horas foi considerado satisfatório para que ocorra a remoção do metal.

### 4.2.2 Influência da Concentração do Metal na solução

A Figura 1 apresenta a influência da concentração de Pb da solução e o efeito do tratamento químico na capacidade de adsorção da zeólita.



**Figura 1: Efeito do tratamento da estilbita na remoção de Pb**

Em concentrações menores de Pb em solução, cerca de 150mg/L, a estilbita original e as tratadas possuem praticamente a mesma capacidade

de remoção desse metal, porém ao elevar-se a concentração do metal em solução, a capacidade de remoção da estilbita original rapidamente atinge um patamar como pode ser observado na Figura 1. A STI-orig possui uma capacidade de remoção de Pb para efluentes contendo concentrações desse metal de até cerca de 600mg/L. A partir desta última concentração, a STI-orig atinge um patamar que indica a saturação da zeólita, sendo removido cerca de 16mg de Pb/g de zeólita. O tratamento realizado na STI-orig aumenta significativamente a capacidade de remoção de Pb. A STI-NaCl atinge a saturação a concentração de Pb acima de 600mg/L, e consegue uma remoção máxima de cerca de 30mg de Pb/g de zeólita. Até aproximadamente 1000mg/L de Pb no efluente observa-se que a STI-NaOH não atingiu um patamar para a remoção de Pb, removendo praticamente todo o Pb presente em solução, com capacidade para remover 40mg de Pb/g de zeólita modificada.

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos nos estudos de adsorção de Cu nas zeólitas original e tratadas.

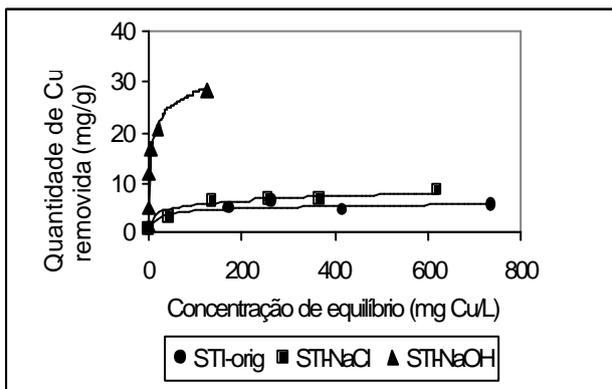


Figura 2: Efeito do tratamento da estilbita na remoção de Cu

A quantidade de Cu removida é muito semelhante àquelas obtidas para o Pb, conforme mostra a Figura 2. Em baixas concentrações iniciais de Cu, menor que 400mg/L, as amostras STI-orig e tratadas possuem praticamente a mesma capacidade de remoção desse metal. A STI-orig atinge um patamar, a uma concentração inicial de aproximadamente 300mg/L de Cu em solução, captando aproximadamente 6,5mg de Cu/g de zeólita. Porém, as estilbitas tratadas atingem patamares em concentrações

mais elevadas de Cu em solução. A 500mg/L de Cu no efluente sintético inicial, a STI-NaCl remove cerca de 7mg Cu/g, quando a concentração é de 800mg/L de Cu a STI-NaCl atinge a saturação removendo aproximadamente 8mg de Cu/g. A STI-NaOH remove aproximadamente 17mg de Cu/g a concentração inicial de Pb no efluente sintético de 500mg/L. Em torno de 1000mg/L de Cu, a STI-NaOH começa a atingir a saturação, removendo cerca de 30mg de Cu/g de zeólita.

A Figura 3 apresenta a eficiência de remoção de Pb, observa-se um aumento de 68% na STI-orig para 97 e 99,9%, respectivamente, na STI-NaCl e na STI-NaOH.

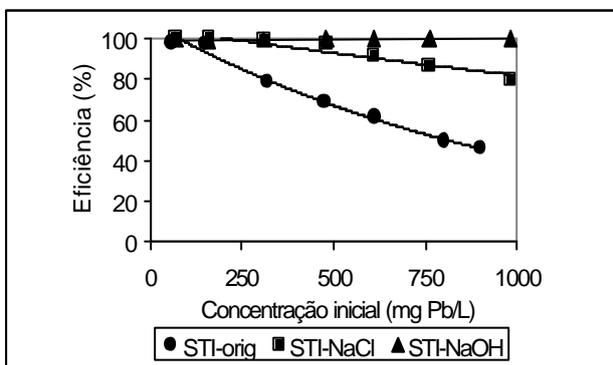


Figura 3: Eficiência da remoção de Pb pela estilbita

A eficiência na remoção de Cu aumenta de 21% na STI-orig para 31 e 96% na STI-NaCl e na STI-NaOH, respectivamente, como mostra o gráfico da Figura 4, para concentração de Cu na solução inicial de aproximadamente 500 mg/L.

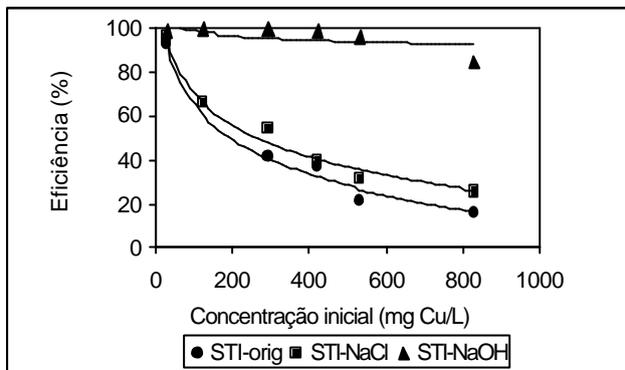


Figura 4: Eficiência da remoção de Cu pela estilbita

#### 4.2.3 Influência do pH

A Figura 5 descreve a influência do pH na eficiência de remoção de Pb.

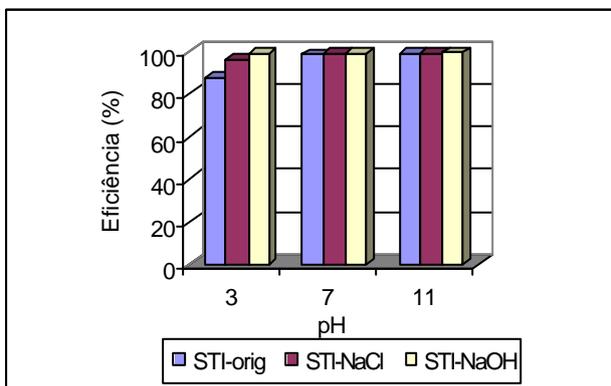
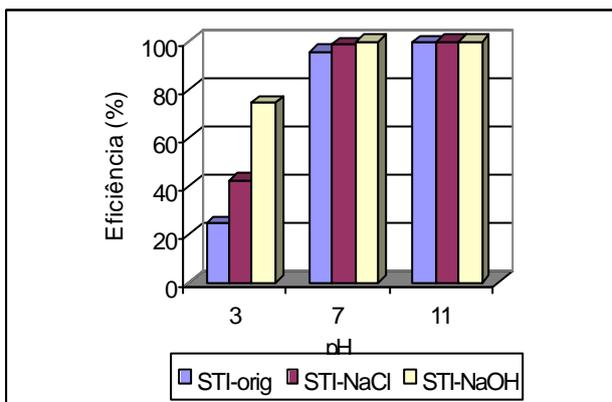


Figura 5: Influência do pH na remoção de Pb

Nessa etapa foi observado que a captação de chumbo pela STI-orig é sensivelmente favorecida quando os ensaios são realizados em meio alcalino. Nota-se um aumento em termos de remoção de Pb, ou seja, em

meio ácido a eficiência da remoção obtida para a STI-orig é de aproximadamente 88%, ao passo que com o aumento do pH esse valor atinge 99%. Já utilizando-se as zeólitas tratadas, a eficiência aumenta de 96,5 para 99,5%, e de 98,8 para 99,3%, nas STI-NaCl e STI-NaOH respectivamente, não sendo considerado um aumento efetivo.

A Figura 6 apresenta o aumento da eficiência de remoção de Cu com a variação do pH.



**Figura 6: Influência do pH na remoção de Cu**

Na faixa ácida, a eficiência de remoção de Cu pela estilbita original é de aproximadamente 24%, sendo que com o aumento do pH este valor atinge 99,6%. No processo com as estilbitas tratadas, a eficiência aumenta de 42 para 99,7% e de 74 para 99%, respectivamente, para a STI-NaCl e STI-NaOH. Indicando que o pH tem influência direta na eficiência de remoção de Cu, mesmo para amostras tratadas.

Observa-se que em pH de neutro a alcalino a capacidade das estilbitas, tratadas e original, na remoção de metais é muito semelhante. Porém, em meio ácido as zeólitas tratadas removem maior quantidade de metal, tanto para Pb como para Cu.

#### 4.2.4 Influência da Temperatura

A Figura 7 apresenta o resultado obtido para a avaliação da influência da temperatura na remoção de Pb presente em efluentes sintéticos.

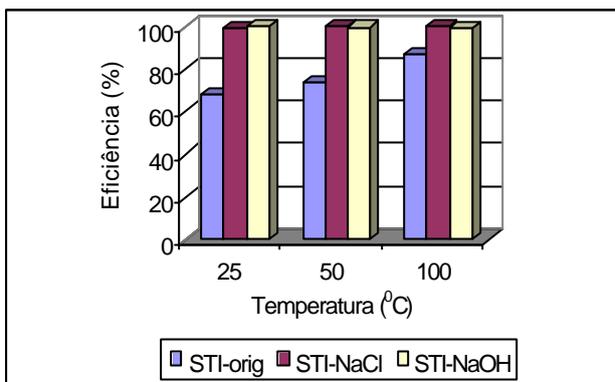


Figura 7: Influência da temperatura na remoção de Pb

Observa-se que a captação de Pb é favorecida significativamente com o aumento da temperatura, quando o material utilizado para a remoção deste metal foi a STI-orig, tendo um aumento na eficiência da remoção de Pb de 68% (25 °C) para 86,8% (100 °C). Na remoção de Pb utilizando-se as STI-NaCl e STI-NaOH não foi observado um aumento significativo na remoção desse metal, permanecendo uma eficiência de remoção em torno de 99,5% em todas as temperaturas empregadas neste estudo.

A Figura 8 apresenta o resultado obtido para a avaliação da influência da temperatura na remoção de Cu.

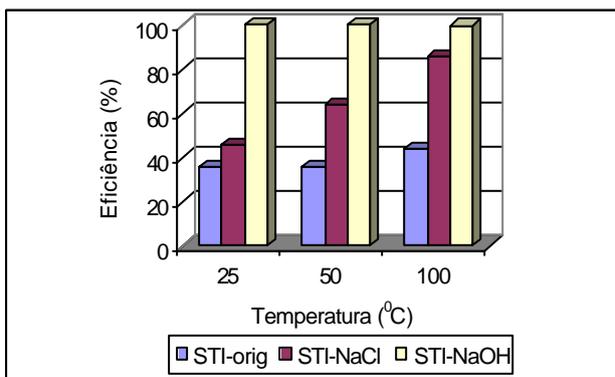


Figura 8: Influência da temperatura na remoção de Cu

A eficiência na remoção de Cu aumentou de aproximadamente 36% (25 °C) para 44% (100 °C), quando o material utilizado para a remoção foi a estilbita original. Para a amostra STI-NaCl, a eficiência de remoção aumentou de 46% para 85% quando a temperatura aumentou de 25 para 100°C. Já a STI-NaOH não é influenciada pelo aumento da temperatura apresentando eficiência de aproximadamente 99,8% em todas as temperaturas empregadas neste estudo.

Observa-se, então, que quando o material utilizado para remoção é a STI-orig, a utilização de temperaturas maiores que 25 °C aumentam significativamente a eficiência de remoção de Pb e Cu, mas quando o material utilizado é a STI-NaOH, não há influência da temperatura na remoção destes metais. Já a STI-NaCl sofre influência da temperatura na remoção apenas quando o metal em estudo é o Cu.

## 5. Conclusões

Com base nos resultados apresentados concluiu-se que a estilbita, proveniente da Bacia Parnaíba/MA - Brasil apresenta boa capacidade de remoção de metais pesados podendo ser empregada no tratamento de efluentes.

Com o tratamento feito na STI-orig conseguiu-se um aumento significativo na quantidade de Na incorporado à estilbita, que proporcionou a zeólita original um aumento na capacidade de troca catiônica, que passou de 0,92meq/g (STI-orig) para 2,97 e 2,56 para as STI-NaCl e STI-NaOH, respectivamente.

O aumento da capacidade de troca catiônica nas estilbitas tratadas permitiu uma melhora na capacidade de remoção de metais pesados como, por exemplo, Pb e Cu.

A eficiência na remoção de chumbo aumenta de 68% (estilbita original), para 97% na STI-NaCl e 99,9% na STI-NaOH, a partir de uma solução de Pb inicial de 500 mg/L. A eficiência de remoção de Cu aumenta de 21%, na estilbita original, para 31% e 96%, respectivamente, nas STI-NaCl e STI-NaOH, para uma solução contendo 500 mg/L de Cu.

Os ensaios para a utilização da estilbita para remoção de metais pesados presentes em efluentes, demonstraram que para a remoção de Pb a capacidade de remoção da STI-orig aumenta com o aumento do pH e da temperatura. Porém, para as estilbitas tratadas, o aumento do pH e da temperatura não afeta significativamente à captação deste metal. Para a remoção de Cu, a variação do pH aumenta significativamente a remoção

deste em solução. Com relação ao aumento da temperatura, não foi observado um aumento da capacidade de remoção de Cu, para as amostras STI-orig e STI-NaCl.

Observa-se então que apenas o tratamento químico da estilbita é suficiente para aumentar a eficiência de remoção de Pb e Cu pela zeólita em estudo.

## 6. Bibliografia

- 1) LUZ, A. B. da., (1995). "Zeólitas: propriedades e usos industriais." Série Estudos e Documentos, nº 68.
- 2) MONDALE, K. D., CARLAND, R. M. and APLAN, F. F. (1995). "The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and sythetic zeolites", *Minerals Engineering*, v. 8, nº 4-5, p. 535-548.
- 3) LI, J., QIU,J., SUN,Y., LONG,Y., (2000). "Studies on natural STI zeolite: modification, structure, adsorption and catalysis", *Microporous and Mesoporous Materials*, nº 37, p. 365-378.
- 4) KESRAOUL-OUKI, S., CHEESEMAN, C., PERRY, R., (1993). "Effects of Conditioning and Treatment of Chabazite and Clinoptilolite Prior to Lead and Cadmium Removal", *Environ. Sci. Technol*, nº 27, p. 1108-1116.