APLICAÇÃO DAS ZEÓLITAS ZSM-5 E ZSM-12 (EM FORMA SÓDICA E AMONICAL) NA ADSORÇÃO DE BÁRIO

APPLICATION OF ZSM-5 AND ZSM-12 ZEOLITES (IN SODIUM AND AMMONICAL FORMS) IN THE BARIUM ADSORPTION

OLIVEIRA, Daniele da Silva^{1*}; SOUZA, Wallas Douglas de Macêdo²; SOUZA, Luiz Di³; SANTOS, Anne Gabriella Dias⁴; CALDEIRA, Vinícius Patrício da Silva⁵

^{1,2,3,4,5} Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Campus Central, Rua Professor Antônio Campos, s/n, cep 59600-000, Mossoró – RN, Brasil (fone: +55 84 33152241)

* Autor correspondente
e-mail: danieliquimica@hotmail.com

Received 1 May 2018; received in revised form 10 June 2018; accepted 25 June 2018

RESUMO

Metais pesados são frequentemente lançados nos ambientes aquáticos através de várias fontes de processos industriais. Contudo, as tecnologias de tratamento convencionais demandam alto custo e/ou são ineficientes para a recuperação desses recursos. Nesse contexto, a aplicação técnica de adsorção tem ganhado destaque pela sua simplicidade e praticidade, principalmente, quando zeólitas são empregadas como adsorventes, devido à suas excelentes propriedades físico-químicas e texturais, dentre elas: sua grande disponibilidade, elevada seletividade e custo reduzido. O presente trabalho caracterizou e avaliou o desempenho das zeólitas Na-ZSM-5, Na-ZSM-12, NH₄-ZSM-5 e NH₄-ZSM-12 na adsorção de bário, como alternativa para o tratamento de água produzida. As zeólitas Na-ZSM-5 e Na-ZSM-12 foram sintetizadas através do método hidrotérmico e submetidas à troca iônica para obter a forma amoniacal (NH₄-ZSM-5 e NH₄-ZSM-12). A caracterização físico-química foi executada por: DRX, MEV, FRX e Adsorção/Dessorção de Nitrogênio, assim como a concentração de bário foi medida por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA). Os estudos de adsorção foram conduzidos sob agitação nos tempos de 1, 6, 12 e 24 h. Os resultados foram promissores para esta aplicação, pois a zeólita Na-ZSM-5 foi a que apresentou maior capacidade de adsorção, fato relacionado às suas propriedades texturais (volume e a área de microporos).

Palavras-chave: Adsorventes; Nanomateriais; Troca iônica.

ABSTRACT

Heavy metals are often released into aquatic environments through various sources of industrial processes. However, conventional treatment technologies demand high cost and/or are inefficient for the recovery of these resources. In this context, the technical application of adsorption has been highlighted by its simplicity and practicality, especially when zeolites are used as adsorbents due to their excellent physical-chemical and textural properties, among them: their high availability, high selectivity and low cost. The present work characterized and evaluated the performance of Na-ZSM-5, Na-ZSM-12, NH₄-ZSM-5 and NH₄-ZSM-12 zeolites on barium adsorption as an alternative for the treatment of produced water. The Na-ZSM-5 and Na-ZSM-12 zeolites were synthesized by the hydrothermal method and subjected to ion exchange to obtain the ammoniacal form (NH₄-ZSM-5 and NH₄-ZSM-12). The characterization was done by: DRX, SEM, FRX and Adsorption / Desorption of Nitrogen, and barium concentration was measured by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). The adsorption studies were conducted under agitation at the times of 1, 6, 12 and 24 h. The results were promising for this application, because the Na-ZSM-5 zeolite presented the highest adsorption capacity, a fact related to its textural properties (volume and area of micropores).

Keywords: Adsorbents; Nanomaterials; Ionic exchange.

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional aliado à expansão industrial e a falta de planejamento ambiental provocaram o comprometimento dos recursos hídricos (KUMAR *et al.*, 2014). Metais pesados são frequentemente lançados nos ambientes aquáticos através de várias fontes, como as indústrias de fundição, têxteis, curtumes, microeletrônica, fertilizantes, pesticidas e indústria da mineração, embora possam, também, existir nas águas naturais em baixas concentrações (ALPATOVA *et al.*, 2004; AL-QAHTANI, 2016; IBRAHIM *et al.*, 2016).

A poluição ambiental por metais pesados oriundas de poços petrolíferos tem se tornado importante fonte de contaminações para o solo e água (YUSTA-GARCÍA *et al.*, 2017). A água produzida (AP) é um dos resíduos de maior preocupação por ser uma mistura complexa de elementos químicos, compostos orgânicos e inorgânicos e íons em solução, os quais são muitas vezes prejudiciais ao ecossistema como um todo (BAKKE *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2016). Segundo Neff (2002), vários metais pesados encontrados na água produzida estão presentes em concentrações substancialmente mais elevadas (1000 vezes ou mais) do que na água do mar circundante. Os metais frequentemente detectados em concentrações elevadas são bário, ferro, cálcio, estrôncio, magnésio, sódio e potássio (NEFF, 2002; BARBOSA *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2016).

O bário (Ba^{2+}) é um dos elementos que mais chama atenção porque é prejudicial para animais, plantas e seres humanos (MEDEIROS *et al.*, 2012). A exposição crônica humana ao excesso de bário está associada a problemas de insuficiência cardíaca e/ou renal, edema pulmonar, paralisia respiratória e hemorragias gástricas e respiratórias (KRAVCHENKO *et al.*, 2014; PODDALGODA *et al.*, 2017). Apesar do bário ser tóxico, a barita ($BaSO_4$) é frequentemente adicionada como um agente de auxílio às lamas de perfuração, visando neutralizar a pressão nas formações geológicas que estão a ser perfuradas, evitando uma explosão. Assim, quando o bário presente na água produzida entra em contato com água a injetada (que muitas vezes é rica em íons sulfatos), formam precipitados de baixa solubilidade denominados incrustações, que podem reduzir substancialmente a produção de petróleo e causar enormes prejuízos ao processo

extrativo (NEFF, 2002; BARBOSA *et al.*, 2011; BAKKE *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2016).

Os processos convencionais de tratamento de efluente são financeiramente inviáveis, ou ineficientes na separação dos contaminantes. Assim o emprego de técnicas de adsorção tem sido amplamente utilizado e caracteriza-se por ser um processo propício para a remoção de metais de efluentes (PADILLA-ORTEGA *et al.*, 2013).

O grande interesse na produção de materiais adsorventes de grande disponibilidade, elevada seletividade e custo reduzido, se intensificou nos últimos anos direcionando-se os estudos para materiais não convencionais que atendam aos requisitos para aplicações em processos baratos de remoção em substituição aos adsorventes convencionais onerosos (LV *et al.*, 2014; AKPOMIE *et al.*, 2015).

Dentro deste contexto, as zeólitas, materiais cristalinos microporosos surgem como uma alternativa promissora, por possuírem elevada capacidade de adsorção, podendo ser recuperadas e reutilizadas, tornando o processo economicamente viável e ambientalmente correto (MUNTHALI *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2016). A regeneração das zeólitas e sua posterior reutilização é um fator importante do ponto de vista econômico (industrial) e ambiental, pois possibilita a redução dos custos do tratamento e minimiza a geração de resíduos (LÓPEZ *et al.*, 2011; SHAHBAZI *et al.*, 2014; PINCHUKOVA *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2017). Já a troca iônica ocorre quando as zeólitas são colocadas em contato com uma solução aquosa das espécies de interesse numa temperatura selecionada (GAFFER *et al.*, 2017). Os cátions presentes na solução difundem-se para o interior da estrutura da zeólita e substituem os cátions de compensação, até se atingir o equilíbrio.

Algumas zeólitas sintéticas já foram aplicadas com sucesso na remoção de metais pesados, tais como Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} e Zn^{2+} (BARROS *et al.*, 2004; OSTROSKI *et al.*, 2011; GAFFER *et al.*, 2017).

Entre a grande diversidade de zeólitas encontram-se as zeólitas ZSM-5 e ZSM-12. A zeólita ZSM-5 tem uma estrutura com poros tridimensionais formados pela intersecção de canais retos com canais em zigue-zague, ambos contendo anéis de 10 tetraedros TO_4 . As aberturas destes canais são elípticas, possuindo

dimensões de 5,1 x 5,5 Å na direção cristalográfica [100] e de 5,3 x 5,6 Å na direção [010] (PACE *et al.*, 2000), como representado na Figura 1.

Figura 1. a) anel de 10 TO_4 visto no plano [100], b) anel de 10 TO_4 visto no plano [010], c) estrutura MFI vista na direção [010] e d) estrutura MFI vista na direção [100] (IZA, 2018)

Já a zeólita ZSM-12 possui uma estrutura com poros unidimensionais de abertura elíptica formadas por anéis de 12 tetraedros TO_4 , com diâmetro de 5,6 x 6,0 Å (MEIER *et al.*, 1996; KAMIMURA *et al.*, 2012). De acordo com a Figura 2.

Figura 2. a) anel de 12 membros visto no plano [010] e b) estrutura da ZSM-12 em 3D (IZA, 2018)

Apesar da utilização de ambas como catalisador ácido em diversas reações (SARSHAR *et al.*, 2009; GIL *et al.*, 2010; IYOKI *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2012), elas podem ser utilizadas na adsorção de metais devido a características peculiares, tais como: alta área específica, elevada capacidade de adsorção, capacidade de troca iônica e estabilidade térmica e hidrotérmica. Tais zeólitas possuem em sua estrutura o cátion sódio (Na^+) que aumenta a capacidade de troca iônica, uma vez que o Na^+ é mais fácil de ser removido dos canais da zeólita que outros cátions, aumentando o potencial de adsorção do metal em solução.

A capacidade de trocar seus cátions por outros cátions é de extrema importância como propriedade fundamental das zeólitas, pois a sua estrutura não é alterada. No entanto, a substituição isomórfica dos cátions proporciona modificações pertinentes das suas propriedades. Essas zeólitas podem ser submetidas, por exemplo, ao processo de troca iônica que consiste na substituição dos cátions Na^+ , íons

que equilibram a carga da estrutura de rede da zeólita, por cátions NH_4^+ que continuam a compensar a mesma carga.

Desse modo o presente trabalho teve como foco caracterizar e avaliar o desempenho das zeólitas Na-ZSM-5, Na-ZSM-12, NH_4 -ZSM-5 e NH_4 -ZSM-12 na adsorção de bário, como alternativa para o tratamento de água produzida (AP).

MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção das zeólitas ZSM-5 e ZSM-12

A zeólita do tipo ZSM-5 foi sintetizada através de método hidrotérmico, com razão molar de Si/Al igual a 25. O procedimento de síntese da zeólita ZSM-5 foi de acordo com o proposto por Silva *et al.* (2004), com a seguinte proporção estequiométrica molar: 10,6 TPABr : 14,3 Na_2O : 2,0 Al_2O_3 : 100 SiO_2 : 2000 H_2O . Após a obtenção do gel de síntese, o mesmo foi transferido para uma autoclave de teflon revestida com aço inoxidável e aquecida em estufa a 150 °C por 168 h (7 dias), sob pressão autógena e condições estáticas. Após a cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente de 25 °C. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavado com água destilada (até o pH atingir valor neutro) e seco em estufa a 100 °C por 12 h.

A síntese da zeólita ZSM-12 seguiu o procedimento proposto por Araújo *et al.* (2005) com adaptações. O gel de síntese teve a seguinte proporção estequiométrica molar: 20 MTEA : 10 Na_2O : 2 Al_2O_3 : 100 SiO_2 : 2000 H_2O . Com razão molar de Si/Al igual a 25, semelhante à da ZSM-5 devido a comparação entre as zeólitas. Após a obtenção do gel de síntese, este foi transferido para uma autoclave de teflon revestida com aço inoxidável e aquecida em estufa a 160 °C por 144 h (6 dias), sob pressão autógena e condições estáticas. Os procedimentos posteriores foram semelhantes aos citados anteriormente para síntese da zeólita ZSM-5.

Para eliminar as moléculas de agente orgânico direcionador de estrutura do interior dos poros das zeólitas foi executado um procedimento de calcinação, em que as amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} da temperatura

ambiente até atingir 550 °C e permaneceram por 10 h, em atmosfera estática de ar sintético. Ao fim deste tratamento térmico, as zeólitas encontram-se na forma sódica (Na-ZSM-5 e Na-ZSM-12).

2.2 Obtenção das zeólitas na forma amoniacal

A partir das zeólitas em sua forma sódica foi realizada a troca iônica em sistema de refluxo, a 80 °C por 2 h, em que os cátions sódio (Na^+) foram substituídos por cátions amônio (NH_4^+), a partir de solução aquosa 1 mol L^{-1} de cloreto de amônio (NH_4Cl). Para garantir um processo de troca iônica eficiente, faz-se necessário a repetição de tal procedimento por 3 vezes. Após a troca iônica, as zeólitas encontram-se em seu estado amoniacal ($\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ e $\text{NH}_4\text{-ZSM-12}$).

2.3 Técnicas de caracterizações das zeólitas

As propriedades físico-químicas, texturais e estruturais foram determinadas por:

(a) DRX - A difração de raios-X (DRX) é uma técnica muito útil na caracterização de materiais zeolíticos, já que permite identificar as fases cristalinas e determinar o grau de cristalinidade dos materiais. Foi empregado o método do pó, em um equipamento modelo Mini Flex II, marca RIGAKU aplicando radiações de $\text{CuK}\alpha$, em uma voltagem de 30 kV e corrente de tubo de 15 mA. A abertura da fenda foi de $0,15^\circ$ e o feixe foi defasado em relação a amostra com velocidade de 2°min^{-1} e passo de $0,02^\circ$, os dados foram coletados em alto ângulo em uma faixa de graus 2θ de 5 a 50° .

(b) FRX- A técnica de fluorescência de Raios-X (FRX) foi realizada para quantificar os elementos; Silício (Si), Alumínio (Al) e Bário (Ba) presente nas zeólitas. O equipamento utilizado foi o EDX-7000 da Shimadzu, equipado com tubo de Rh, feixe de 10 mm de diâmetro, as amostras foram colocadas num suporte de polipropileno, realizando as medidas em atmosfera de ar, com tempo de aquisição de 100 s por canal analítico.

(c) MEV- A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada com o intuito de observar morfologicamente a agregação dos materiais sintetizados, bem como o tamanho das partículas. Para isto, foi utilizado o equipamento da empresa TESCAN modelo MIRA3 FEG-SEM. Antes das análises as amostras foram submetidas a um banho de ultrassom em acetona por 15 minutos para desaglomeração

das partículas. Em seguida as amostras foram gotejadas em uma fina fita de carbono fixada ao stub. Por fim, um procedimento de metalização por uma fina camada de filme de ouro foi executado, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim produzir boa qualidade e resolução de imagem, o equipamento utilizador foi o metalizador QUORUM modelo Q150R ES.

(d) Adsorção/dessorção de N_2 - A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) a temperatura constante de 77 K permite determinar as propriedades texturais dos catalisadores. O adequado tratamento da isoterma resultante permite calcular diferentes parâmetros dos catalisadores, tais como: área específica, área externa, área de microporos, volume de microporos e distribuição do diâmetro de poros. O equipamento utilizado para tal análise foi MICROMERITICS modelo ASAP 2020, dotado com bomba turbomolecular e aplicação dos métodos: B.E.T.; t-plot e Non-Local Density Functional Theory (NL-DFT). As amostras foram desgaseificadas previamente sob vácuo a 300 °C durante 10 h. Em seguida, quantidades adequadas de nitrogênio foram dosificadas para obter as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em função da pressão relativa.

2.4 Ensaios de Adsorção de Bário

Os estudos de adsorção do íon metálico Bário (Ba^{2+}) foram conduzidos sob agitação à temperatura ambiente, utilizando 100 mL de uma solução de cloreto de bário contendo 55 ppm de bário para 100 mg das zeólitas nos períodos de 1, 6, 12 e 24 h.

Mediu-se a concentração residual de bário na solução nesses tempos com a técnica de espectroscopia de absorção atômica (EAA). Usou-se um equipamento VARIAN modelo AA50. Os ajustes instrumentais foram os recomendados no manual do fabricante e as análises executadas em duplicata. Utilizou-se como mistura gasosa óxido nitroso/ar acetileno. A linearidade do método para determinação de bário foi verificada dentro da faixa recomendada para o equipamento. Tanto nas amostras quanto no padrão adicionou-se uma solução supressora de KCl (MERCK) de maneira que sua concentração das soluções fosse de 2000 mg L^{-1} .

A capacidade de adsorção do material adsorvente Q (mg do Ba^{2+} /g do adsorvente) foi

determinada com base na diferença da concentração dos íons metálicos, usando-se a Equação 1:

$$Q = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}); C_f , concentração final (mg L^{-1}); V , volume da solução (L); m , massa do adsorvente (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3 encontram-se os difratogramas das zeólitas Na-ZSM-5 e Na-ZSM-12. Pode-se observar que ambas as zeólitas apresentaram cristalinidade significativa referente aos seus padrões do banco de dados internacional de zeólitas (IZA- *International Zeolite Association*) (IZA, 2018), com picos estreitos e de elevada intensidade a alto ângulo. A elevada cristalinidade é definida por uma linha base retilínea, a qual indica ausência de material amorfo. A Na-ZSM-5 apresentou estrutura cristalina tipo MFI com cinco picos característicos referentes aos índices de Miller [(0 1 1), (2 0 0), (0 5 1) (0 3 3)], de elevada intensidade semelhante ao padrão proposto pela IZA. A Na-ZSM-12 expôs estrutura cristalina do tipo MTW com picos característicos referentes aos índices de Miller [(2 0 0), (0 0 2), (-2 0 2), (3 1 0), (0 0 6), (-4 0 6)], de elevada intensidade similar ao padrão proposto pela IZA. Estes resultados encontram-se de acordo com os apresentados na literatura (SILVA, 2004; KAMIMURA *et al.*, 2012; CALDEIRA *et al.*, 2016), indicando que foram produzidas as duas zeólitas na forma pura.

Figura 3. Difratogramas das zeólitas Na-ZSM-5 e Na-ZSM-12

A micrografia eletrônica de varredura (MEV) demonstrada na Figura 4 indica que a ZSM-12 é formada por um aglomerado de cristais na forma de bastões prismáticos bem definidos. Entretanto, a ZSM-5 demonstra uma morfologia de partículas esféricas formadas por aglomerados de pequenos cristais de bastões prismáticos, de acordo com a literatura (SILVA, 2004; LI *et al.*, 2014). Esse resultado confirma que essas zeólitas possuem alto grau de cristalinidade e são isentos de fase amorfa, corroborando com a cristalinidade apresentada na análise de DRX.

Com o objetivo de avaliar as propriedades texturais das zeólitas sintetizadas fez-se uso da técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) a 77 K. As isotermas obtidas nesta técnica permitem determinar propriedades de área e volume, tais como: superfície específica, superfície externa aos microporos, superfície microporosa, volume total, volume microporoso e distribuição do volume de poros em função do diâmetro dos poros. A Figura 5 representa as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K em escala linear das zeólitas. As zeólitas demonstraram isotermas do tipo I, conforme a IUPAC (GE *et al.*, 2015), característico para sólidos microporosos (com diâmetro inferior a 2 nm), onde a maior parte do volume adsorvido encontra-se a baixas pressões relativas ($p/p_0 < 0,2$) respectivo ao preenchimento da monocamada. Essas zeólitas apresentaram perfis de isoterma semelhante aos relatados na literatura (SILVA, 2004; THOMMES *et al.*, 2015) para sólidos microporosos com cristalinidade bem definida, corroborando com as análises de DRX e MEV. Para a Na-ZSM-12 percebe-se um acentuado volume adsorvido a pressão relativa entre 0,75-0,97 que pode ser explicado devido à presença de espaços intersticiais presentes no material.

Figura 5. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da Na-ZSM-5 e Na-ZSM-12

O modelo NL-DFT (*Non Localized Density Functional Theory*) foi aplicado para obter o volume acumulado e a distribuição do diâmetro de poro ($dV/d\log(D_p)$). A Figura 6 evidencia uma porosidade característica de fase microporosa com os diâmetros de poros de 5,2 Å para Na-ZSM-5 e de 6 Å para Na-ZSM-12, esses resultados estão de acordo com a faixa de diâmetro de poro encontrado no banco de dados da IZA para essas zeólitas, onde a Na-ZSM-5 tem um diâmetro de poro menor devido ser uma zeólita de poros médios, contudo a Na-ZSM-12 é considerada uma zeólita de poros grandes. Os valores de volume e área, dos microporos, obtidos a partir das curvas de distribuição de poros e volume acumulado estão expressos na Tabela 1. De acordo com este resultado, percebe-se que a zeólita Na-ZSM-5 apresentou maior superfície específica (S_{BET}), volume de microporos (V_{MIC}), área externa aos microporos ($S_{EXT-MIC}$) e a área de microporos (S_{MIC}). Este resultado pode ser explicado analisando-se a geometria das partículas obtidas por MEV (Figura 4). Enquanto que a zeólita Na-ZSM-12 é formada por um aglomerado de cristais na forma de bastões prismáticos bem definidos, a Na-ZSM-5 é formada por partículas, esféricas de grandes dimensões, porém, essas são formadas por aglomerados de pequenos cristalitos contendo espaços vazios, que proporcionam maior relação entre a área externa e o volume da partícula.

Figura 6. Distribuição do diâmetro e volume de poros acumulados das zeólitas

Tabela 1. Dados das propriedades texturais das zeólitas

Propriedade	Amostra	
	Na-ZSM-5	Na-ZSM-12
$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	391	239
$V_{MIC} (cm^3 g^{-1})$	0,123	0,068
$S_{EXT-MIC} (m^2 g^{-1})$	123	90
$S_{MIC} (m^2 g^{-1})$	269	149
$V_{TOT} (cm^3 g^{-1})$	0,240	0,296

O processo de troca iônica nas zeólitas é influenciado por diversos fatores, tais como a concentração e a natureza dos cátions e dos ânions e da estrutura cristalina da zeólita (SPRYNSKY *et al.*, 2006; CASTALDI *et al.*, 2008). Pode-se observar o efeito da capacidade de adsorção dos adsorventes na Figura 7. Percebe-se que a capacidade de adsorção (Q) atinge o ponto máximo em 6 h com exceção da Na-ZSM-12, que tem o máximo em 12 h, o que pode ser explicado em função das limitações difusionais de sua estrutura. Esses resultados mostram que a adsorção de bário pelas zeólitas ocorre de forma progressiva, e tende a se tornar constante num ponto máximo. Esse efeito pode ser mais bem compreendido se considerarmos o seguinte equilíbrio de adsorção:

Quando o tempo aumenta, as moléculas ou íons ocupam, progressivamente, os sítios preferenciais do adsorvente e desse modo o equilíbrio é deslocado favorecendo a retenção do íon no adsorvente e, portanto, o valor de Q aumenta até atingir o valor máximo. Em

determinado valor de concentração, no entanto, não haverá sítios ativos suficientes no adsorvente para a adsorção de mais íons ou moléculas; atingida essa condição, o adsorvente torna-se o reagente limitante e os valores de Q tendem a permanecer inalterados com o tempo (AMUDA *et al.*, 2007). Como o processo de adsorção é dinâmico, quando Q permanece constante, as moléculas que estão em solução se chocam com a superfície do adsorvente, enquanto outras migram da superfície do adsorvente em direção à solução podendo causar ligeiras diferenças próximas do valor de máximo obtido (AMUDA *et al.*, 2007).

A zeólita Na-ZSM-5 apresentou maior capacidade de adsorção (21,45 mg de Ba²⁺/g), o que está relacionado com as suas propriedades texturais como o volume e a área de microporos. Os resultados indicam que o cátion sódio é mais fácil de ser substituído quando comparado aos íons amônio, podendo ser explicado devido à sua fraca interação com a estrutura do sólido, aliada ao seu tamanho do raio iônico. Além disso, quando os cátions são volumosos, como é o caso dos cátions amônio, a troca iônica também é limitada pela curta distância entre sítios trocáveis vizinhos, dificultando a acomodação dos cátions (HUI *et al.*, 2005; BARBOSA *et al.*, 2011). Através desse resultado também foi possível notar que 100 mg de catalisadores podem reduzir em até 39 % o teor de bário na água analisada.

Figura 7. Capacidade de adsorção dos adsorventes determinada via EAA em função do tempo de adsorção

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de FRX do adsorvente antes da adsorção e após 24 h de adsorção. As amostras

antes da adsorção não apresentaram nenhum percentual de bário, indicando que as zeólitas não tinham presença do metal em sua estrutura. Os resultados de FRX convergem com os da adsorção, no qual a amostra Na-ZSM-5 apresentou maior percentual de bário. Após atingir o equilíbrio em 12 h, com capacidade máxima de adsorção, alguns íons bário migram da superfície do adsorvente para a solução. Com 24 h, apesar da capacidade de adsorção diminuir, a análise de FRX demonstra que quantidades significativas de íons bário continuam adsorvidas nas zeólitas que confirmam a existência desses fenômenos causados pelas propriedades das zeólitas, possibilitando a recuperação do adsorvente ao final do processo tornando-o economicamente viável e ambientalmente correto.

Tabela 2. Valores percentuais de Si, Al e Ba presentes nas zeólitas

Amostra	Si (%)	Al (%)	Ba (%)
Na-ZSM-5	93,64	6,36	0
Na-ZSM-12	94,37	5,63	0
NH ₄ -ZSM-5	93,25	6,75	0
NH ₄ -ZSM-12	94,29	5,71	0
Na-ZSM-5 24 h	90,30	6,81	2,89
Na-ZSM-12 24 h	93,37	5,40	1,23
NH ₄ -ZSM-5 24 h	91,30	6,94	1,76
NH ₄ -ZSM-12 24 h	92,73	5,97	1,30

CONCLUSÕES

As zeólitas sintetizadas apresentaram cristalinidade significativa, conforme resultados de difração de raios-X. A zeólita ZSM-5 na forma sódica apresentou maior percentual de bário adsorvido, o que está relacionado com o seu volume e a área de microporos. A inserção de amônio altera as propriedades dos catalisadores e diminui a capacidade de adsorção das duas zeólitas estudadas. Os ensaios de adsorção apresentaram-se promissores para aplicação no tratamento de água produzida, já que 100 mg de catalisadores podem reduzir em até 39 % o teor de bário na água analisada.

REFERÊNCIAS

- Kumar, E.; Bhatnagar, A.; Hogland, W.; Marques, M.; Sillanpää, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 203, 11.

2. Alpatova, A.; Verbych, S.; Bryk, M.; Nigmatullin, R.; Hilal, N. *Sep. Purif Technol*, **2004**, 40, 155.
3. Al-Qahtani, K. M. J. *Taibah Univ Sci*, **2016**, 10, 700.
4. Ibrahim, W. M.; Hassan, A. F.; Azab, Y. A. *EJBAS*, **2016**, 3, 241.
5. Yusta-García, R.; Orta-Martínez, M.; Mayor, P.; González-Crespo, C.; Rosell-Melé, A. *Environ Pollut*, **2017**, *In Press*.
6. Bakke, T.; Klungsøyr, J.; Sanni, S. *Mar Environ, Res*, **2013**, 92, 154.
7. Li, L.; Al-Muntasheri, G. A.; Liang, F. *Petroleum*, **2016**, 2, 313.
8. Neff, J. M. In: Barium in the Ocean. *Elsevier*: London, **2002**, cap. 4.
9. Barbosa, C. D. A. S.; Garcia, C. A. B.; Andrade, A. C. S.; Garrido Pedrosa, A. M.; Vasconcelos, D. F.; Souza, D. N. *Scientia Plena*, **2011**, 7, 1.
10. Medeiros, R. J.; Santos, M. G. S.; Freire, A. S.; Santelli, R. E.; Braga, A. M. C. B.; Krauss, T. M.; Jacob, S. C. *Food Control*, **2012**, 23, 535.
11. Kravchenko, J.; Darrah, T. H.; Miller, R. K.; Lysterly, H. K.; Vengosh, A. *Environmental Environ Geochem Hlth*, **2014**, 36, 797.
12. Poddalgoda, D.; Kristin Macey, K.; Henry Assad, H.; Kannan Krishnan, K. *Regul Toxicol Pharm*, **2017**, 86, 303.
13. Padilla-Ortega, E.; Leyva-Ramos, R.; Flores-Cano, J. V. *Chem Eng J*, **2013**, 225, 535.
14. Lv, G.; Li, Z.; Jiang, W. T.; Ackley, C.; Fenske, C.; Demarco, N. *Chem Eng Res Des*, **2014**, 92, 384.
15. Akpomie, K. V.; Dawodu, F. A.; Adebawale, K. O. *AEJ*, **2015**, 54, 757.
16. Munthali, M.W.; Johan, E.; Aono, H.; Matsue, N. *JASCER*, **2015**, 3, 245.
17. Fang, X. H.; Fang, F.; Lu, C. H.; Zheng, L. *Nucl Eng Technol*, **2016**, *In Press*.
18. López, A.; Marco, I.; Caballero, B. M.; Adrados, A.; Laresgoiti, M. F. *Waste Manage*, **2011**, 31, 1852.
19. Shahbazi, A.; Gonzalez-Olmos, R.; Kopinke, F. D.; Zarabadi-Poor, P.; Georgi, A. *Sep Purif Technol*, **2014**, 127, 1.
20. Pinchukova, N. A.; Voloshko, A. Y.; Baumer, V. N.; Shishkin, O. V.; Chebanov, V. A. *Chem Eng Process: Process Intensification*, **2015**, 95, 151.
21. Sun, H. Y.; Sun, L. P.; Li, F.; Zhang, L. *Fuel Process Technol*, **2015**, 134, 284.
22. Zhang, W.; Zhou, Z.; An, Y.; Du, S.; Ruan, D.; Zhao, C.; Ren, N.; Tian, X. *Chemosphere*, **2017**, 178, 565.
23. Gaffer, A.; Aman, D.; Kahlawy, A. A. A. *Egyptian Journal of Petroleum*, **2017**, *In Press*.
24. Barros, M. A. S. D.; Silva, E. A.; Arroyo, P.A.; Tavares, C. R. G.; Schneider, R. M.; Suszek, M.; Sousa-Aguiar, E. F. *Chem Eng Sci*, **2004**, 59, 5959.
25. Ostroski, I. C.; Borba, C. E.; Silva, E. A.; Arroyo, P. A.; Guirardello, R.; Barros, M. A. S. D. *Chem Eng J*, **2011**, 56, 375.
26. Pace, G. G.; Rendón, A. M.; Fuentes, G. R. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales, 2a ed., *EdIT*: Caracas, **2000**.
27. International Zeolite Association - IZA. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 20 fev. 2018.
28. Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. H. Atlas of zeolite structure types, 4ª ed., *Elsevier*: Amsterdam, **1996**.
29. Kamimura, Y.; Itabashi, K.; Okubo, T. Microporous and *Micropor Mesopor Mat*, **2012**, 147, 149.
30. Sarshar, Z.; Zahedi-Niaki, M. H.; Huang, Q.; Eic, M.; Kaliaguine, S. *Appl Catal B*

31. Gil, B.; Mokrzycki, Ł.; Sulikowski, B.; Olejniczak, Z.; Walas, S. *Catal Today*, **2010**, 152, 24.
32. Iyoki, K.; Kamimura, Y.; Itabashi, K.; Shimojima, A.; Okubo, T. *Chem Lett*, **2010**, 39, 730.
33. Zhang, L.; Liu, S.; Xie, S.; Xu, L. *Micropor Mesopor Mat*, **2012**, 147, 117.
34. Silva, A. O. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, **2004**.
35. Araújo, A. S.; Silva, A. O. S.; Souza, M. J. B.; Coutinho, A. C. S. L. S.; Aquino, J. M. F. B.; Moura, J. A.; Pedrosa, A. M. G. *Adsorption*, **2005**, 11, 159.
36. Caldeira, V. P. S.; Santos, A. G. D.; Pergher, S. B. C.; Costa, M. J. F.; Araujo, A. S. *Química Nova*, **2016**, 39, 292.
37. Li, J.; Li, X.; Zhou, G.; Wang, W.; Wang, C.; Komarneni, S.; Wang, Y. *Appl Catal A-Gen*, **2014**, 470, 115.
38. Ge, T.; Hua, Z.; He, X.; Zhu, Y.; Ren, W.; Chen, L.; Zhang, L.; Chen, H.; Lin, C.; Yao, H.; Shi, J. *Chinese J Catal*, **2015**, 36, 866.
39. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl Chem*, **2015**, 87, 1051.
40. Sprynskyy, M.; Buszewski, B.; Terzyk, A. P.; Namiesnik, J. *J Colloid Interf Sci*, **2006**, 304, 21.
41. Castaldi, P.; Santona, L.; Enzo, S.; Melis, P. *J Hazard Mater*, **2008**, 156, 428.
42. Amuda, O. S.; Giwa, A. A.; Bello, I. A. *Biochemical Engineering Journal* 2007, 36, 174.
43. Hui, K. S.; Chao, C. Y. H.; Kot, S. C. *J Hazard Mater*, **2005**, 127, 89.

Figura 4. Micrografia das zeólitas A) ZSM-5 com escala de 2 μm , B) ZSM-5 com escala de 500 nm e C) ZSM-12 com escala de 2 μm