

Estudo comparativo entre a zeólita do tipo LTA e FAU Y na adsorção do bário

Weslen I. M. Silva^{1*}, Ana L. F. Pereira¹, Melina N. S. Santos¹, Amanda D. Gondin², Vinícius P.S. Caldeira¹, Anne G. D. Santos¹.

¹*Laboratório de catálise, ambiente e materiais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59.600-000, Brasil.*

²*Laboratório de processamento primário e Biocombustíveis, Universidade Federal do Estado do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal-RN, 59078-970, Brasil*

*mirandaweslen36@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – A contaminação da água por metais tóxicos como o bário é um problema que persiste até os dias atuais. Esse metal é frequentemente encontrado em associação na água produzida de petróleo, causando problemas de incrustação. Nesse sentido, alguns métodos de adsorção e troca iônica em materiais zeolíticos vêm sendo investigados para realizar o tratamento dessa água. Assim, o objetivo desse trabalho foi realizar um estudo comparativo entre as zeólitas LTA e FAU Y na remoção do bário em soluções sintéticas e na água produzida de petróleo. A parte experimental consistiu na síntese hidrotérmica desses materiais seguidos por caracterizações físico-químicas e aplicação na remoção do bário. Através das caracterizações constatou-se que foi possível realizar a síntese desses materiais com êxito, visto que os resultados apresentaram boa concordância com a literatura. Em relação aos testes de sorção, foi verificado que as zeólitas apresentam boa seletividade para remoção do bário, no entanto a zeólita LTA se sobressaiu mais do que a zeólita FAU Y em função da sua elevada capacidade de troca iônica.

Palavras-chave: Contaminação da água, bário, zeólita, tratamento.

ABSTRACT - Water contamination by toxic metals such as barium is a problem that persists to this day. This metal is often found in association in oil produced water, causing fouling problems. In this sense, some methods of adsorption and ion exchange in zeolitic materials have been investigated to treat this water. The aim of this work was to carry out a comparative study of LTA and FAU Y zeolites in the removal of barium from synthetic solutions and oil produced water. The experimental part consisted of the hydrothermal synthesis of these materials followed by their physical-chemical characterization and application in barium removal. The characterizations showed that it was possible to successfully synthesize these materials, since the results were in good agreement with the literature. The sorption tests showed that the zeolites had good selectivity for removing barium, although zeolite LTA stood out more than zeolite FAU Y due to its good ion exchange capacity.

Keywords: Water contamination, barium, zeolite, treatment.

Introdução

A contaminação da água por dispersão de contaminantes provenientes do lixo doméstico e dos dejetos industriais é um dos principais problemas ambientais enfrentados na atualidade. Uma importante classe de contaminantes da água é a dos metais pesados, espécies químicas conhecidas por serem bastante tóxicas mesmo em baixas concentrações e não se degradam facilmente (1).

Dentre os metais tóxicos destaca-se o bário, um metal naturalmente encontrado na crosta terrestre, que ao ser oxidado pode reagir com a água formando sulfetos, cloretos, hidróxidos e outros compostos. Alguns dos problemas associados à exposição do bário e seus derivados são: problemas respiratórios e estomacais,

fraqueza muscular, danos ao fígado, rins, coração e barço (2).

No âmbito industrial, o bário é frequentemente associado ao setor petrolífero em função da “água produzida”. A água produzida (AP) corresponde a corrente líquida trazida a superfície durante o processo de extração de gás e petróleo. Essa água apresenta altas concentrações de bário, para evitar a contaminação do meio ambiente ela é misturada com água do mar e depois é reinjetada nos campos de petróleo (2-3).

No entanto, a incompatibilidade química dessas águas causa problemas de incrustação devido a deposição e o acúmulo de precipitados de baixa solubilidade como a barita ($BaSO_4$) nos campos de petróleo. Para resolver esse problema, algumas técnicas de remediação vêm sendo desenvolvidas, porém os processos convencionais são

muitas vezes ineficientes. Nesse sentido, as técnicas adsorptivas vêm ganhando bastante destaque no tratamento de águas contaminadas por metais tóxicos, por se tratar de um processo prático, eficiente e de baixo custo (3-4).

Dentre as opções de materiais adsorventes disponíveis no mercado, surgem as zeólicas. As zeólicas são minerais naturais ou sintéticos geralmente formados por tetraedros de silício e alumínio, a diversidade estrutural dessas zeólicas permite seu emprego em diversas aplicações, incluindo a adsorção de contaminantes presentes na água (5-6).

Entre a diversidade de zeólicas sintéticas destaca-se as zeólicas do tipo LTA e FAU Y, essas zeólicas têm sido bastante utilizadas em processos de adsorção para o tratamento de águas contaminadas. Isso ocorre por serem materiais baratos já que são isentos de moldes estruturais e devido a sua elevada capacidade de troca iônica (7-4). Diante disso, o objetivo do trabalho foi comparar a eficiência da zeólica LTA e da zeólica FAU Y na adsorção do bário presente em soluções sintéticas para aplicação posterior no tratamento de água produzida.

Experimental

Síntese da zeólica LTA

Seguindo o método padrão IZA (8), uma solução contendo 3,86 g de NaOH em 80 mL de água destilada foi dividida em duas frações de volumes iguais (V_1 e V_2). Em seguida, foi adicionado 4,64 g de aluminato de sódio na solução V_1 e 3,0 g de sílica aerosil na solução V_2 , ambas as soluções foram agitadas por 30 minutos. Em seguida, a solução V_1 foi adicionada à solução V_2 e a mistura foi mantida sob agitação contínua por 30 minutos. Após esse período, o gel formado foi transferido para uma autoclave de teflon revestida por aço inoxidável e submetida a um processo de cristalização a 100 °C, durante 4 horas. Por fim, o material foi lavado com água destilada em bomba a vácuo até atingir pH < 9 e seco em estufa a 70 °C por 20 horas.

Síntese da zeólica FAU Y

A síntese da zeólica FAU Y com razão Si/Al = 5 foi realizada seguindo a metodologia proposta na referência (9) com algumas adaptações.

Inicialmente, foi realizado o preparo de uma solução A contendo 2,54 g de aluminato de sódio, 3,43 g de NaOH + 20,57 g de H₂O e uma solução B contendo 21,43 g de SiO₂ + 7,71 g de H₂O. Essas soluções foram agitadas por 30 minutos, em seguida a solução A foi adicionada na solução B e a mistura permaneceu em agitação por 24 horas. Posteriormente, o gel de síntese foi encaminhado para estufa em uma autoclave de teflon envolto por aço inoxidável para dar início ao processo de síntese hidrotérmica a 100 °C por 24 horas. Por fim, os materiais

preparados foram lavados com água destilada e bomba a vácuo até atingir pH < 9 e seco em estufa a 70 °C durante 20 horas.

Caracterização dos materiais

Os materiais sintetizados foram avaliados por diferentes técnicas de caracterização a fim de compreender melhor suas propriedades estruturais, químicas, texturais e morfológicas. A estrutura dos materiais foi avaliada através da difração de raios X com o analisador Bruker modelo D2 Phaser empregando radiações CuK α operando com uma voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA. As condições de análise envolveram uma verredura de 5 a 50 graus no ângulo 2 Θ ao passo de 0,02° tomando 0,2 s como tempo de aquisição. A composição dos materiais foi determinada em percentuais de óxido através da Fluorescência de raios-X (FRX) empregando o equipamento EDX-7000 da Shimadzu equipado com tubo de Rh e feixe de elétrons contendo 10 mm de diâmetro. As propriedades texturais desse material foi avaliada através do equipamento da Micromeritic modelo ASAP 2020. Inicialmente as amostras foram desgasificadas sob vácuo a 300 °C durante 10 horas para remoção de impurezas. Em seguida, dosificou-se quantidades adequadas de N₂ a 77 K variando a pressão relativa entre 0 e 1 para obter a isotermia de adsorção. A morfologia dos materiais foi avaliada através da microscopia eletrônica de verredura com o microscópio modelo MIRA 3 da TESCAN. As amostras foram previamente tratadas com acetona e banho de ultrassom por 15 min para desaglomeração das partículas. Em seguida, as amostras foram depositadas em uma fita de carbono e um processo de metalização em ouro foi realizado para melhorar a condutividade das amostras e obter uma melhor qualidade de imagem. Por fim, as amostras tratadas foram analisadas com ampliações de 50 Kx no microscópio.

Teste de sorção

Inicialmente foi realizado o preparo de soluções sintéticas usando cloreto de bário, cálcio, sódio e magnésio. A solução de referência foi preparada contendo 40 ppm de bário e a solução multielementar foi preparada contendo 40 ppm de bário, 500 ppm de sódio, 1.000 ppm de cálcio e magnésio, para analisar a influência dos interferentes. Os valores selecionados foram ajustados com base nas caracterizações de amostras locais de água produzida da região Mossoró-RN e com base no trabalho (4).

Para os testes de sorção em solução sintética e AP foi colocado 300 mg dos respectivos adsorventes em contato com 50 mL dessas soluções sob agitação magnética durante 4 horas à temperatura ambiente e o pH ajustado entre 2 e 3 com ácido nítrico. Em seguida os materiais foram filtrados e centrifugados para uma melhor separação

de fases, as soluções tratadas foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar sobre refrigeração durante 8 dias e posteriormente foram encaminhadas para determinação de metais através da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) mediante o equipamento (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo. A eficiência para cada um desses materiais nos testes de sorção foi determinada através da equação 1:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

C_o = Concentração inicial de Ba^{2+}

C_f = Concentração de Ba^{2+} no equilíbrio da solução

Resultados e Discussão

Caracterização das zeólicas

A Figura 1 mostra o difratograma de raios X da zeólita LTA sintetizada pelo método hidrotérmico. Conforme indicado na figura, o gráfico apresenta picos estreitos e intensos isso revela que o material apresenta uma elevada cristalinidade.

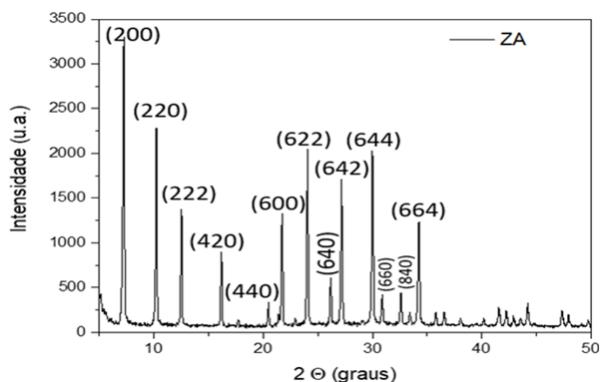


Figura 1. Difratograma de raios X da zeólita LTA.

Na Figura 1 estão demarcados os índices de Miller em $2\theta = 200, 220, 222, 420, 440, 600, 622, 640, 642, 644, 660, 840$ e 664 , que são característicos da zeólita LTA segundo o banco de dados da *International Zeolite Association* (IZA). Isso mostra que síntese da zeólita foi bem sucedida, uma vez que apresentou unicamente as fases cristalinas do material desejado.

A Figura 2 ilustra o difratograma de raios X do material sintetizado a partir da adaptação realizada na metodologia proposta na literatura (9).

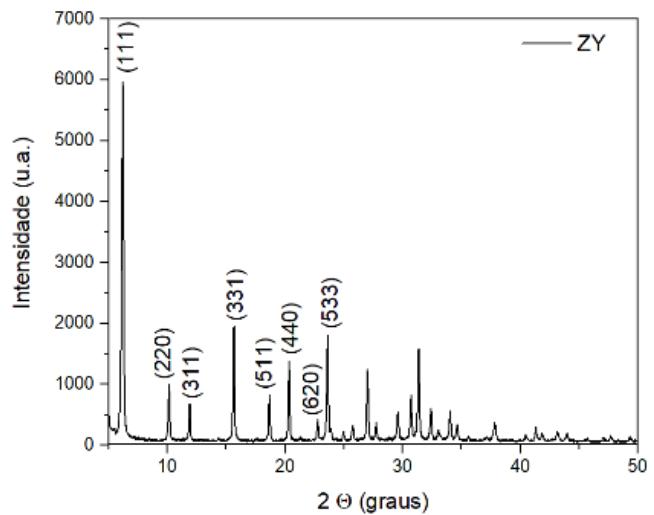


Figura 2. Difratograma de raios X da zeólita FAU Y.

Na Figura 2 estão enumerados os índices de Miller 111, 220, 311, 331, 551, 440, 620 e 533 na posição 2θ que se referem aos índices característicos da zeólita FAU Y. Esses resultados revelam que foi possível obter o material com êxito, visto que não houve a formação de fases cristalinas secundárias e que a adaptação da metodologia de Giannetto foi um sucesso, visto que foi possível obter o material em um menor tempo.

A Tabela 1 mostra a composição química em percentagem de silício e alumínio presente em cada uma das zeólicas, bem como a razão Si/Al.

Tabela 1. Composição química dos materiais zeolíticos.

Amostras	% Si	% Al	Razão Si/Al calculada
ZY	80,9	19,1	4,0
ZA	68,2	31,8	2,1

Com base nos dados da tabela, nota-se que a razão Si/Al para a zeólita FAU Y foi aproximadamente igual a 4 e de acordo com a literatura constitui-se de zeólita FAU rica em sílica pois apresenta razão Si/Al > 3 . Essa alta proporção Si/Al é uma característica vantajosa, pois zeólicas FAU Y com razão Si/Al < 3 apresentam baixa estabilidade hidrotérmica (10). A zeólita LTA apresentou razão Si/Al igual a 2,1, entretanto a bibliografia (11) assume que esses materiais possuem uma razão típica que varia 1,0 e 1,7. Isso indica que o material obtido possui menor quantidade de alumínio que o habitual em sua estrutura.

A Figura 3 mostra o perfil da isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K para a zeólita LTA.

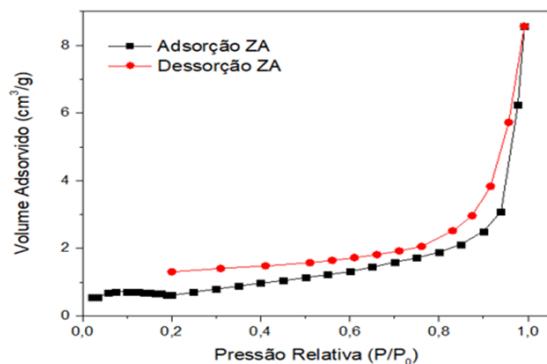


Figura 3. Isoterma de N₂ da zeólita LTA.

Conforme a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (12), a zeólita LTA apresentou uma isoterma do tipo III, referente à materiais não porosos. Esse comportamento se deve à baixa adsorção de N₂ a 77 K devido à oclusão dos poros da zeólita por cátions Na⁺. Isso faz com que a abertura dos poros passe a apresentar diâmetros inferiores a 3,1 Å, o que restringe a difusão da molécula sonda N₂ (~ 3,4 Å) nos canais internos desse material (13-14). Dessa forma, a baixa adsorção de N₂ apresentada por esse material pode ser atribuída a adsorção na superfície externa desse material. Além disso, a distorção apresentada no gráfico da isoterma em baixa pressão ($P/P_0 < 0,3$) é um comportamento incomum, portanto deve ser investigado mais a fundo para entender melhor a causa disso.

A Figura 4 mostra a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K para a zeólita FAU Y.

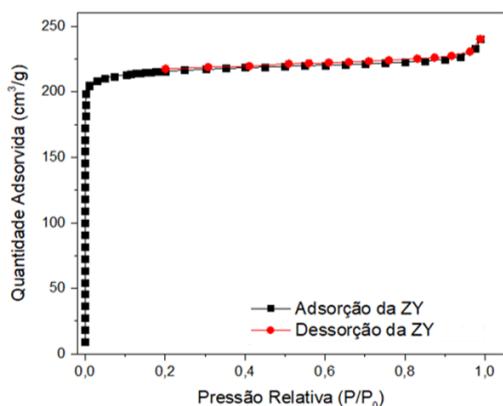


Figura 4. Isoterma de N₂ da zeólita FAU Y.

Conforme ilustrado na Figura 4, o material apresentou uma alta captação de N₂ em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,05$) indicando o preenchimento dos microporos

do material. Além disso, observa-se um platô quase constante na isoterma, isso sugere que praticamente não ocorre adsorção posterior no material. Esse é um comportamento típico para materiais microporos, os quais apresentam uma isoterma do tipo Ia segundo a classificação da IUPAC. Resultado semelhante também foi observado na literatura (16).

A Tabela 2 mostra as propriedades texturais desses materiais utilizando os modelos matemáticos BET e t-plot sendo possível obter informações referentes a área superficial específica (S_{BET}) microporosa (S_{micro}), a área superficial externa (S_{ext}) e o volume microporoso (V_{micro}). Utilizou-se o software ASAP 2020 V4.02 MICROMERITICS para determinar o volume total dos poros (V_{Tp}) das zeólitas preparadas.

Tabela 2. Propriedades texturais dos materiais zeolíticos.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{Tp} (cm ³ /g)
ZA	3,00	0,80	2,00	0,00	0,01
ZY	880	767	114	0,29	0,52

Os resultados da Tabela 2 mostram que a zeólita FAU Y sintetizada apresentou propriedades texturais que não se destoam de zeólitas FAU analisada em outros trabalhos da literatura (15-16). No que diz respeito a zeólita LTA fica evidente que ela apresentou baixa área superficial específica e baixo volume total de poros, mas esses resultados também se encontram dentro do que se espera para esse tipo de material conforme apresentado em trabalhos anteriores (17-18). Embora não tenha sido possível determinar o D_p da zeólita LTA através do software relata-se no banco de dados da IZA que seu valor gira em torno de 4 Å (8).

A Figura 5 mostra micrografia da morfologia da zeólita LTA na ampliação de 50 Kx e o histograma com a distribuição com tamanho de partículas.

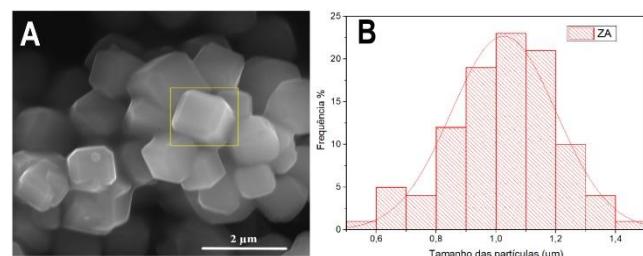


Figura 5. (A) Micrografia da zeólita LTA; (B) Distribuição do tamanho das partículas.

Conforme ilustrado na Figura 5A a zeólita LTA apresenta uma morfologia cúbica com bordas chanfradas bem definidas que é típico desse material (10). A partir das micrografias foi possível estimar o tamanho médio dos cristais da zeólita LTA através da medição feita em 100 partículas utilizando o software image J. A Figura 5B expressa os valores do tamanho das partículas da zeólita sintetizada através de um histograma no qual é possível notar que um acentuado número de partículas apresentou tamanho médio em torno de 1 μ m.

A Figura 6 expressa a morfologia e o histograma com a distribuição de tamanho de cristais da zeólita FAU Y.

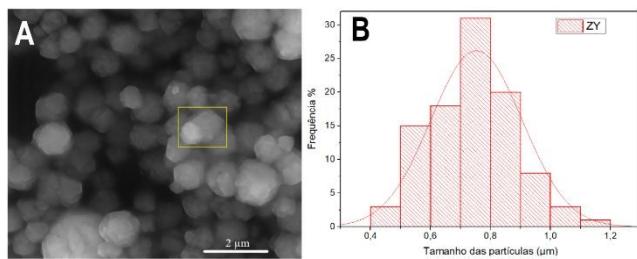


Figura 6. (A) Micrografia da zeólita FAU Y; (B) Distribuição do tamanho de partículas.

A micrografia revela que o material sintetizado se constitui de aglomerados cristalinos com padrões morfológicos semelhantes. Conforme destacado na figura esse material apresenta morfologia octaédrica chanfrada que é característico de estruturas com topologia do tipo FAU Y. A medição de 100 partículas através do image J possibilitou construir o histograma com a distribuição do tamanho dessas partículas. Conforme expresso no gráfico, os materiais apresentaram tamanhos de cristalitos variando entre 0,3 μ m e 1,2 μ m, com uma tendência central de 0,8 μ m.

Teste de sorção de bário em solução sintética

Esse teste foi realizado para determinar a capacidade de adsorção do bário através da zeólita LTA e da zeólita FAU Y, visando estimar a viabilidade desses materiais no tratamento da água produzida de petróleo.

A Tabela 3 apresenta a concentração de metais presentes nas soluções sintéticas de bário antes e após os testes de sorção.

Tabela 3. Determinação da concentração de Ba²⁺ nas soluções sintéticas.

Amostras	Bário total (mg/L)	Taxa de remoção (%)	Conama 430/2011
Solução de Ba ²⁺	41,41	-	
ZA	< LD		
ZY	< LD	100	
Solução multielementar	37,37	-	5,0 mg/L
ZA	1,34 ± 0,09	96,4	
ZY	10,54 ± 0,06	71,8	

LD: Limite de detecção.

Olhando para a tabela 3, nota-se que a concentração de bário na solução preparada foi de 41,41 mg/L. Após os testes de adsorção ficou evidente que tanto a zeólita LTA quanto a zeólita FAU Y foram eficientes para a remoção do bário, uma vez que a concentração residual de bário na amostra tratada foi inferior ao limite de detecção do equipamento.

Nesse sentido, considerando a composição de amostras de água produzida caracterizada em trabalhos anteriores preparou-se uma solução contendo o bário acrescido de sódio, cálcio e magnésio (solução multielementar) para realizar novos testes. O objetivo era determinar se a interferência desses cátions era bastante considerável ou não.

Comparando os materiais no teste de remoção de bário com íons interferentes, foi possível constatar que a zeólita LTA foi mais eficiente para a remoção do bário, pois conseguiu reduzir a concentração inicial de 37,37 mg/L para valores inferiores a 2 mg/L. Este resultado é promissor, uma vez que se encontra dentro do limite estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011 de 5 mg/L (19). A solução tratada com a zeólita FAU Y, por sua vez apresentou uma concentração residual de aproximadamente 10,54 mg/L de bário.

Dessa forma, a eficiência apresentada por esses materiais foi de 96,4% para zeólita LTA e 71,8% para zeólita FAU Y. A diferença observada se deve a competitividade entre o bário e os outros metais presentes na solução pelos sítios disponíveis no material. A interação desses metais com o adsorvente, por sua vez, pode variar em função da seletividade das zeólitas, fator intrínseco que está relacionado com o tipo de estrutura e dos sítios ativos envolvidos no processo (4). Conforme observado nesse trabalho a zeólita LTA apresentou maior seletividade em relação a zeólita FAU Y na captura do bário.

Na Tabela 4, encontra-se disposto a concentração de bário presente na amostra de água produzida de petróleo antes e após o teste de sorção com as zeólitas.

Tabela 4. Determinação da concentração de Ba^{2+} na água produzida antes e após o tratamento.

Amostras	Bário total (mg/L)	Taxa de Remoção (%)	Conama 430/2011
Água produzida	21,17	-	
ZA	16,01 \pm 0,71	24,4	5,0 mg/L
ZY	19,19 \pm 0,99	9,4	

Ao averiguar os valores dispostos na tabela torna-se evidente que a taxa de remoção do bário decaiu bastante em relação aos primeiros testes para ambos os materiais e desse modo não foi possível satisfazer as delimitações da resolução CONAMA 430/2011(19). Nesse caso, deve-se considerar que a água produzida apresenta uma composição mais complexa, além dos cátions ela também possui ânions e compostos orgânicos que vão interferir na interação entre o bário e o adsorvente (7). Nota-se também que mais uma vez a zeólita LTA se sobressaiu nos testes de sorção, mesmo a zeólita FAU Y apresentando uma área específica maior, conforme apresentado na Tabela 2. É possível considerar que no estudo realizado a remoção do bário é regido pelo processo de troca iônica. Embora a zeólita LTA apresente uma menor área específica, ela apresenta como vantagem uma maior capacidade de troca iônica, isso justifica o fato dela ter apresentado melhores resultados (7-20).

Conclusões

A síntese dos materiais foi bem-sucedida, especialmente a zeólita FAU Y que foi sintetizada por meio de uma metodologia alternativa com um menor tempo de preparo. A caracterização desses materiais revelou boa concordância com a literatura no que se refere a estrutura, composição química, morfologia e propriedades texturais desses materiais. Em relação aos testes de sorção do bário, foi possível verificar tanto a zeólita LTA quanto a zeólita FAU Y apresentaram boa seletividade para esse metal, todavia a zeólita LTA exibiu maior destaque devido a sua maior capacidade de troca iônica. Também foi possível constatar que a presença de outros íons é capaz de interferir no processo de sorção, pois os cátions que apresentam maior afinidade com o adsorvente são removidos preferencialmente. Esse efeito se torna ainda mais pronunciado na água produzida, sendo capaz de reduzir a seletividade do bário para valores abaixo de 25%, devido a sua composição extremamente complexa. Em suma, os materiais foram seletivos para remoção do bário, no entanto novos estudos devem ser considerados para obter melhores desempenhos no tratamento da água produzida.

Agradecimentos

À UERN, ao PPGCN, ao LACAM, ao LABPROBIO, ao CNPq, ao MAI/DAI, à empresa parceira que cedeu as amostras de efluente.

Referências

1. J. K. Graça, et al. *Research, Society and Development*, **2022**, 11, e45811225809–e45811225809.
2. A. K. Fard, et al. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 317, 331–342.
3. D. D. S. Oliveira, et al. *Periódico Tchê Química*, **2019**, 16, 74–83.
4. C. D. A. S. Barbosa, et al. *Scientia Plena*, **2011**, 7.
5. S. Kumari, et al. *Environmental Research*, **2024**, 260, 119782.
6. E. Pérez-botella; S. Valencia; F. Rey. *Chemical Reviews*, **2022**, 122, 17.
7. B. G. P. Bezerra, et al. *PERSPECTIVA, Erichim*, **2016**, 40, 65-71.
8. IZA - International Zeolite Association. Disponível em: <www.IZA-structure.org>. Acesso em: 25 abr. 2025.
9. G.P. Giannetto; A. R. Montes; G. F. Rodríguez. *Zeolitas—Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, Editorial Innovación Tecnológica: Caracasm, 2; Venezuela, **2000**.
10. J. LI et al. *Chemical Science*, **2023**, 14, 1935–1959.
11. J. G. G. Mendoza. Tese de Doutorado, Luleå University of Technology, 2017.
12. IUPAC. Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 603-619.
13. F. HASAN et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 382, 1–12.
14. J. MADHU et al. *Environmental Research*, **2022**, 214, 113949.
15. Z. CHEN et al. *Solid State Sciences*, **2023**, 136, 107102.
16. Z. ZHANG et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2023**, 350, 112450.
17. J. CHENG et al. *Journal of Hazardous Materials*, **2024**, 468.
18. NEJAD, H. L. et al. *Results in Engineering*, **2023**, 20.
19. CONAMA. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente, Brasil.
20. K. D. F. Ribeiro, S. Rodrigues, *Cerâmica Industrial*. 2010.