

Emprego da zeólita Clinoptilolita para remoção de íons bário em solução

Weslen I. M. Silva^{1*}, Ana L. F. Pereira¹, Daniele S. Oliveira¹, Amanda D. Gondin², Anne G. D. Santos¹, Vinícius P.S. Caldeira¹.

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

²Laboratório 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 do meio ambiente por metais tóxicos como o bário tem afetado bastante a disponibilidade dos recursos hídricos. Uma solução prática consiste no emprego de adsorventes baratos, como as zeólitas naturais do tipo Clinoptilolita. Assim, o objetivo do trabalho foi caracterizar e aplicar a zeólita natural Clinoptilolita na remoção do bário em soluções sintéticas. Para tanto, a zeólita foi previamente moída e caracterizada por DRX, TG/DTG e fisissorção de N₂. Em seguida, ela foi aplicada na remoção do bário presente em soluções mono e multielementar, cuja concentração foi ajustada com base na caracterização de água produzida da cadeia produtiva do petróleo. Os resultados evidenciaram que a zeólita foi promissora para a remoção do bário, apresentando uma eficiência de 98,2%. Entretanto, em solução multielementar a eficiência reduz para 61,3%, devido à competição dos demais íons no processo de adsorção. Os dados obtidos evidenciam a importância do processo de adsorção na purificação da água e abrem portas sobre perspectivas futuras no tratamento de água produzida de petróleo.

Palavras-chave: água produzida, Clinoptilolita, adsorção, tratamento.

ABSTRACT - Environmental contamination by toxic metals such as barium has significantly affected the availability of water resources. A practical solution is to use inexpensive adsorbents, such as natural zeolites of the Clinoptilolite type. Thus, the objective of this study was to characterize and apply the natural zeolite Clinoptilolite in the removal of barium from synthetic solutions. To this end, the zeolite was previously ground and characterized by XRD, TG/DTG and N₂ physisorption. It was then applied to the removal of barium present in mono and multielement solutions, whose concentration was adjusted based on the characterization of water produced in the petroleum production chain. The results showed that the zeolite was promising for the removal of barium, presenting an efficiency of 98.2%. However, in multielement solution the efficiency reduced to 61.3%, due to the competition of other ions in the adsorption process. The data obtained demonstrate the importance of the adsorption process in water purification and open doors to future perspectives in the treatment of water produced from petroleum.

Keywords: produced water, Clinoptilolite, adsorption, treatment.

Introdução

Os desequilíbrios ambientais fomentados pela expansão industrial sem planejamento adequado vêm comprometendo cada vez mais a disponibilidade e a qualidade dos recursos hídricos. Várias substâncias tóxicas são lançadas frequentemente nos ambientes aquáticos, causando riscos à saúde de todas as formas de vida que dependem da água como meio de subsistência (1). Dentre as fontes de contaminação da água, destaca-se a poluição por metais pesados oriundos da indústria petrolífera. Durante a extração de petróleo, uma quantidade significativa de água, denominada água produzida (AP), é formada durante o processo. Esse efluente é caracterizado por se tratar de uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos. Um dos principais componentes inorgânicos da água

produzida é o bário, um metal pesado cuja exposição crônica é extremamente prejudicial às plantas, animais e seres humanos (2, 3). O emprego de técnicas adsorptivas está entre os métodos mais eficazes para o tratamento de águas contaminadas com matéria orgânica e metais pesados (3). Dentre os materiais que apresentam essa propriedade, as zeólitas naturais são os que mais têm se destacado devido ao seu custo reduzido e simplicidade de operação (4). Dentro da classe de zeólitas naturais, a Clinoptilolita vem sendo bastante utilizada em diversas aplicações, incluindo a adsorção de metais pesados como o bário (5). Desse modo, o objetivo do trabalho foi caracterizar e aplicar a Clinoptilolita natural na adsorção do bário presente em soluções sintéticas.

Experimental

Moagem e peneiramento da zeólita

O material obtido apresentava uma granulometria maior do que o esperado, por isso optou-se por reduzir seu tamanho. Assim, após a obtenção do lote de zeólita natural concedido pela Celta Brasil, o material foi moído no equipamento Retsch modelo PM 100 a 300 rpm durante 45 min. Posteriormente, o material foi classificado em malhas da BERTEL nos tamanhos de 100, 200 e 400 mesh. Por fim, a fração com granulometria de 400 mesh foi selecionada para dar continuidade aos estudos.

Técnicas de caracterização da zeólita

A determinação da estrutura cristalina do material foi realizada mediante a difração de raio X através do equipamento Bruker modelo D2 Phaser, empregando radiações $\text{CuK}\alpha$, em uma voltagem de 30 kV com corrente de tubo operando a 10 mA. Os dados foram coletados no intervalo de varredura $2\theta = 3^\circ$ a 50° ao passo de $0,02^\circ$ e 0,2 s como tempo de aquisição. A estabilidade térmica das amostras foi avaliada através da termobalança Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter. Essa análise foi realizada com razão de aquecimento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de nitrogênio de 60 mL min^{-1} , em uma faixa de temperatura entre $25 - 900^\circ\text{C}$. As propriedades texturais da Clinoptilolita foram analisadas mediante fisissorção de N_2 a 77 K através do equipamento da MICROMERITICS modelo ASAP 2020.

Amostragem e caracterização da água produzida de petróleo

A amostra foi coletada em uma estação de tratamento de AP localizada nas proximidades do município de Mossoró-RN. O acondicionamento da amostra foi realizado em frasco de vidro âmbar e submetido a refrigeração até que se procedesse às análises físico-químicas.

Para determinação de metais presentes na água produzida, a amostra foi previamente acidificada com ácido nítrico até apresentar $\text{pH} \leq 2$. A análise foi realizada através da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) por meio do equipamento (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo. Os dados foram coletados por meio do detector simultâneo CID (Charge Injection Device).

Ensaio preliminar de adsorção do bário

Visando estimar a eficiência de zeólita em condições reais, foram realizados testes de adsorção em soluções sintéticas contendo concentrações de bário próximo ao que foi observado no efluente para determinar se a afinidade entre o metal e o adsorvente era considerável ou não.

O primeiro teste de adsorção foi realizado em batelada, utilizando cerca de 500 mg do adsorvente disperso em 100

mL da solução contendo 30 mg.L^{-1} de Ba^{2+} . O processo foi mantido em agitação por 2 h a 150 rpm em temperatura ambiente. Posteriormente, o material foi filtrado e o sobrenadante foi centrifugado no equipamento Daiki modelo 80 – 2B a 3.000 rpm durante 5 minutos para remoção do material particulado em suspensão. A eficiência do processo foi analisada mediante a determinação da porcentagem de bário presente no adsorvente antes e após os testes de adsorção através da técnica de fluorescência de raios X, utilizando o analisador EDX7000 da Shimadzu. As medidas foram tomadas irradiando feixes de elétrons com 10 mm de diâmetro, com um tempo de aquisição de 100 s por canal analítico.

Ensaio de adsorção do bário

Com o ensaio preliminar foi possível obter indícios da retenção do bário na zeólita natural. Desse modo, o novo experimento foi conduzido com algumas otimizações nos parâmetros do teste de adsorção. Também, foi avaliado a questão da interferência dos metais para simular condições reais em água produzida e os resultados foram aferidos com aparelho analítico mais adequado. Para o novo teste utilizou-se 300 mg do adsorvente em 50 mL de uma solução A contendo 40 mg.L^{-1} de bário e uma solução B com o mesmo volume contendo 40 mg.L^{-1} de bário acrescido de 500 mg de Na^+ e 1000 mg de Ca^{2+} e Mg^{2+} . A remoção do contaminante foi realizada em ciclo de batelada durante 4 h de agitação magnética a 200 rpm em temperatura ambiente e pH ácido (entre 2 e 3). Ao final do teste, o material foi filtrado, centrifugado para remoção de partículas suspensas e finalmente analisado através do ICP-OES.

Resultados e Discussão

Caracterizações da zeólita

A Figura 1 ilustra o difratograma de raio X da zeólita Clinoptilolita. A confirmação da sua estrutura cristalina se deu mediante comparação entre as posições dos picos no ângulo 2θ com o padrão de difração da *International Zeolite Association* – IZA (7).

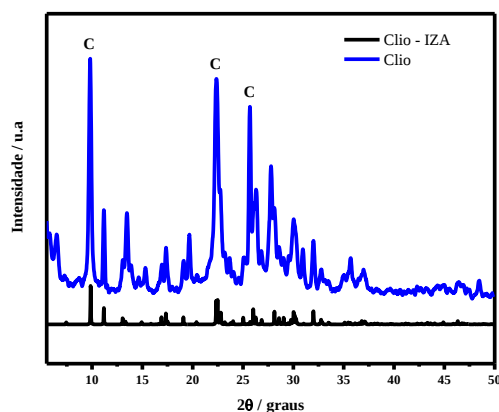


Figura 1. Difratograma de raio X da Clinoptilolita.

Conforme pode ser observado na Figura 1, as posições dos picos coincidem e as reflexões com maior intensidade em $2\theta = 9,83^\circ$, $22,33^\circ$ e $25,74^\circ$, destacados com a letra C, são característicos da Clinoptilolita. O ordenamento estrutural dessa zeólita pertence ao grupo Heulandita, que é descrito por estruturas monoclinicas com grupo espacial C_2/m (7).

A estabilidade térmica da Clinoptilolita pode ser avaliada com base na curva TG/DTG ilustrada na Figura 2. Olhando para o gráfico, é possível observar dois comportamentos distintos. O primeiro evento é indicado por uma perda de massa bem definida e o segundo evento é caracterizado por uma degradação gradual do material com o aumento da temperatura.

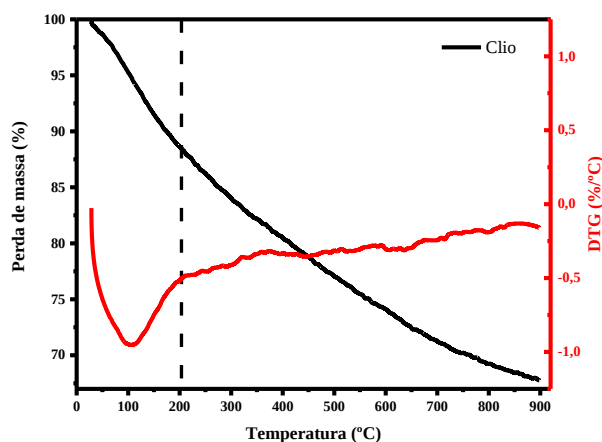


Figura 2. Curva TG/DTG da Clinoptilolita.

O comportamento apresentado no gráfico denota a perda de 12,1% da massa inicial da amostra na faixa de temperatura situada entre 28,6 - 216,5 °C devido à eliminação de água fisissorvida (8). O segundo evento térmico situado entre 216,47 - 897,88 °C apresenta uma perda de 20,0 % em relação à massa total da amostra e está associado à eliminação de água quimicamente ligada. De acordo com a literatura (8), temperaturas acima de 227 °C promovem a eliminação de água complexada aos cátions de compensação de carga e, a partir dos 427 °C, a eliminação de água estrutural pode estar associada ao processo de desidroxilação.

A determinação das propriedades texturais da Clinoptilolita foi avaliada mediante adsorção e dessorção de N_2 a 77 K. Conforme apresentado na Figura 3, o perfil da isoterma apresenta comportamento semelhante ao tipo Ia, sendo característico para materiais microporosos com a presença de espaços interparticulares.

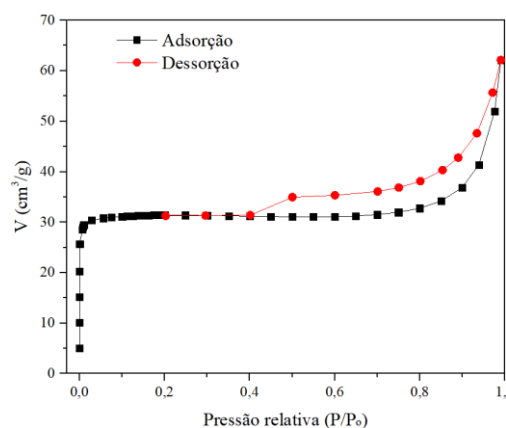


Figura 3. Isotherma de adsorção de N_2 da Clinoptilolita.

A captação de N_2 em baixas pressões relativas apresentada no gráfico esta relacionada ao preenchimento de microporos, esses valores podem mudar em função do tratamento realizado no material (12). Desse modo, o valor apresentado na Figura 3 é no mínimo 6 vezes maior que o valor apresentado na literatura (12), podendo ser um indicativo de que a moagem promoveu maior acessibilidade às moléculas de N_2 aos microporos da zeólita. Segundo a literatura (13), a Clinoptilolita é um material exclusivamente microporoso por se tratar de uma zeólita. Assim, a captação de N_2 em pressões relativas mais elevadas, característica para cavidades com aberturas mais amplas, pode ser justificada pela presença de interstícios particulares entre os aglomerados cristalinos da zeólita.

Os resultados das propriedades texturais da Clinoptilolita referentes à área específica (A_{BET}), área externa (A_e), área de microporos (A_{micro}) e o volume de microporos (V_{micro}) estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades texturais da zeólita natural Clinoptilolita.

Propriedade	Valor correspondente
$A_{BET} (m^2.g^{-1})$	128
$A_e (m^2.g^{-1})$	11
$A_{micro} (m^2.g^{-1})$	117
$V_{micro} (cm^3.g^{-1})$	0,044

De acordo com a Tabela 1, a amostra analisada apresenta área específica segundo o método BET de $128 m^2.g^{-1}$ valor substancialmente maior quando comparado com amostras relatadas nas literaturas (11, 14 e 15), cujos valores apresentados estão na ordem de 28, 19 e $14 m^2.g^{-1}$, respectivamente. As amostras naturais de Clinoptilolita comumente apresentam baixas áreas específicas, contudo

esses valores podem aumentar em função da modificação realizada no material (11).

Caracterização da água produzida de petróleo

A Tabela 2 mostra a quantidade e os tipos de metais presentes na AP a fim de avaliar seu enquadramento nas normas ambientais para descarte de efluentes.

Tabela 2. Determinação de metais presentes na água produzida de petróleo através do ICP-OES.

Parâmetro (mg.L ⁻¹)	Resultado	CONAMA 430/2011
Bário total	26,750	5,0
Manganês	0,441	5,0
Cobre	< LD	1,0
Cádmio total	< LD	1,0
Zinco total	0,040	0,2
Níquel total	< LD	5,0
Molibdênio	< LD	-
Cromo total	< LD	-
Arsênio total	< LD	0,5
Chumbo total	0,024	0,5

LD: Limite de detecção

Os dados ilustrados evidenciam que o bário é o único metal que excede a concentração estabelecida pela resolução ambiental (16), o que inviabiliza seu descarte no meio ambiente. Esse comportamento já era esperado, pois a presença do bário na AP em altas concentrações é recorrente. Isso ocorre porque aditivos como a barita (BaSO₄) são incorporados à composição da AP através dos fluidos de perfuração, para neutralizar a pressão do reservatório e evitar acidentes (2).

Teste de sorção do bário

A Tabela 3 mostra a composição química da zeólita natural antes e após o teste de adsorção em duas horas.

Tabela 3. Percentuais de Si, Al e Ba presente na zeólita natural.

Amostra	Si (%)	Al (%)	Ba (%)
Clio	89,2	10,8	0
Clio 2h	84,4	11,1	4,5

Os dados apresentados na Tabela 3 mostram que a Clinoptilolita não apresentava bário na sua composição química. Após empregar o material em solução de bário, foi possível detectar a presença desse metal no sólido. Esses dados mostram que a espectrometria de fluorescência de raio X pode ser utilizada para indicar se houve ou não

remoção do metal de interesse por determinação indireta. Embora não seja possível estimar com precisão a quantidade de metal que foi adsorvido é possível determinar qual o melhor adsorvente. Na literatura (2) foi conduzido teste de adsorção do bário com vários adsorventes que foram analisados por FRX, a zeólita Na-ZSM-5 com remoção de 2,89%, Na-ZSM-12 com 1,26%, NH₄-ZSM-5 com 1,76% e NH₄-ZSM-12 com 1,30%. Através da espectroscopia de absorção atômica foi possível comprovar que a Na-ZSM-5 apresentou a maior capacidade de adsorção do bário, assim como foi apontado pelo FRX. A porcentagem de bário presente na Clinoptilolita após o teste de sorção foi 4,5 %, sendo um indicativo que o material selecionado nesse estudo apresenta maior capacidade de adsorção do bário.

A Tabela 4 mostra o resultado do teste de adsorção do bário com a zeólita natural Clinoptilolita.

Tabela 4. Teor de bário remanescente na solução após o teste de adsorção.

Parâmetro	Solução	Con. Final (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)
	Solução de Ba ²⁺	0,7±0,1	98,2
Bário total	Solução multielementar	15,5±0,3	61,3

A Tabela 4 mostra que a zeólita natural Clinoptilolita apresentou um resultado satisfatório para sorção do bário. Esse comportamento pode ser atribuído à estrutura cristalina e disponibilidade de sítios no adsorvente, bem como a natureza do adsorvato. Na sorção de metais também deve ser levado em consideração a concentração, o raio iônico e a energia de hidratação. Em soluções aquosas o bário pode estar livre (formando íons) ou na forma de hidratos com raio médio em torno de 4,04 Å, enquanto a Clinoptilolita apresenta abertura de canal de 3,1 Å. Isto é, a Clinoptilolita pode adsorver Ba²⁺ contudo pode apresentar dificuldade em adsorver hidratos de tamanho maior. Além disso, a sorção do bário ocorre em duas etapas: uma rápida troca inicial de cátions devido a maior disponibilidade de sítios acessíveis seguido por uma troca gradativa e mais lenta que ocorre nas cavidades com acesso mais restrito (1-17). Assim, observa-se uma elevada taxa de remoção do bário nas primeiras horas de contato com o adsorvente até atingir o equilíbrio.

Para compreender melhor a eficiência dessa zeólita, a Tabela 5 expressa o resultado de alguns estudos voltados para remoção de bário com diversos tipos de materiais.

Tabela 5. Eficiência na remoção de bário por adsorventes sintéticos encontrados na literatura.

Adsorvente	Remoção (%)	Referência
Na-ZSM-5	39,0	(2)
ZnO	81,0	(18)
ZFO/HA	90,7	(19)
LTA	~100	(3)

Conforme pode ser observado na Tabela 5, a Clinoptilolita substitui facilmente diversos catalisadores e adsorventes sintetizados em laboratório, pois se trata de uma matéria-prima bastante eficiente para remoção de metais pesados. Outra característica relevante que ela apresenta é sua elevada abundância e baixo custo, logo sua utilização como adsorvente natural apresenta elevado custo-benefício. O teste de sorção em solução multielementar constatou que a presença de outros íons pode afetar a eficiência da remoção de bário, isso se deve a competição desses íons por sítios de troca disponíveis no adsorvente. Íons em maior concentração e que apresentam menor raio iônico e energia de hidratação são removidos preferencialmente. Outro fator que também deve ser levado em consideração é a seletividade das zeólitas, devido suas características estruturais particulares elas podem apresentar maior ou menor grau de afinidade com esses metais (1).

Conclusões

Diante dos resultados obtidos, é possível concluir que a caracterização do material foi realizada com sucesso. A zeólita natural apresentou estrutura cristalina e estabilidade térmica e propriedades texturais características da Clinoptilolita.

A composição química do efluente apresentou um comportamento esperado, conforme evidenciado pela concentração de metais através do ICP-OES. Os testes de adsorção mostraram que a Clinoptilolita é um material promissor na adsorção de metais, pois ela apresentou alta eficiência para remoção do bário (cerca de 98,2%). Além disso, pode ser observado através do estudo realizado que a interferência de outros metais também deve ser levada em consideração no tratamento de corpos hídricos contaminados.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Celta Brasil, da PETRORECONVACO, do CNPq, do LABPEMOL, LAMOP e UERN.

Referências

1. C. D. A. S. Barbosa, et al. Scientia Plena. **2011**, 7, 047201.
2. D. D. S. Oliveira, et al. Periódico Tchê Química. **2019**, 16, 74–83.
3. R. N. Silva et al. In Anais do 14° Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste, Fortaleza, 2024.
4. R. S. Jimenez; S. M. Bosco; W. A. Carvalho, Química Nova. **2004**, 27, 734–738.
5. W. I. M. Silva et al. In Anais do 14° Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste, Fortaleza, 2024.
6. V. P. S. Caldeira, Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
7. IZA - International Zeolite Association. Disponível em: <www.IZA-structure.org>. Acesso em: 25 abr. 2025.
8. Ö. Cura, et al. Materials Today Communications. **2021**, 29, 102964.
9. A. Brundu; E. Sale; G. Cerri, Microporous and Mesoporous Materials. **2018**, 267, 164–170.
10. G. Cerri; E. Sale; A. Brundu, Microporous and Mesoporous Materials. **2018**, 258, 122–130.
11. E. P. Favvas, et al. Microporous and Mesoporous Materials. 2016, 225, 385–391.
12. K. Ramesh, et al. Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences. **2015**, 85, 85–91.
13. E. B. Ates, International Journal of Hydrogen Energy. **2024**, 50, 990–1003.
14. T. Kurniawan, et al. Results in Chemistry. **2022**, 4, 100584.
15. V. Sydoruk, et al. Applied Catalysis A: General. **2021**, 610, 117930.
16. Brasil, Conselho Nacional do Meio Ambiente. n° 430, 2011.
17. M. L. Chávez; L. Pablo; T. A. García, Journal of Hazardous Materials. **2010**, 175, 216–223.
18. B. Abdulkhair, et al. Journal of Molecular Structure. **2021**, 1223, 128991.
19. M. I. A. Abdel Maksoud, et al. Scientific Reports. **2023**, 13, 5856.