Remoção do corante azul de metileno utilizando a zeólita Na-A sintetizada a partir de argila vermiculita

Ana Beatriz de França Silva Araújo1 Gustavo Medeiros de Paula1 Meiry Gláucia Freire Rodrigues1\*

1Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais. Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó, Campina Grande, Brasil.

\*meiry.freire@eq.ufcg.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho teve como objetivo o tratamento de efluente aquoso sintético para remoção do corante azul de metileno, utilizando como adsorvente a zeólita Na-A sintetizada a partir de argila vermiculita. A argila vermiculita foi submetida a tratamento ácido, utilização solução de HCl (3 mol.L-1), para remoção de contaminantes por lixiviação. Posteriormente, a sílica presente na argila lixiviada foi extraída por tratamento básico, utilizando solução de NaOH (1 mol.L-1), sendo obtida em solução na forma de silicato de sódio (Na2SiO3). A zeólita foi sintetizada a partir de um método hidrotérmico, substituindo a fonte de sílica industrial pela sílica extraída da argila e utilizando aluminato de sódio como fonte de alumínio (NaAlO2). Os ensaios de remoção foram realizados utilizando um efluente aquoso sintético, contendo azul de metileno. As amostras de efluente tratado foram analisadas por espectroscopia UV-VIS. Os resultados obtidos mostraram que a metodologia desenvolvida para extração de sílica foi eficaz para a produção da zeólita Na-A livre de contaminantes. Finalmente, os resultados dos testes de adsorção mostraram que a Na-A possui elevada capacidade de remoção do corante.

*Palavras-chave:* *Adsorção, argila vermiculita, extração de sílica, zeólita Na-A, azul de metileno.*

ABSTRACT - This paper aimed to treat synthetic aqueous effluent to remove methylene blue dye, using as adsorbent the Na‑A zeolite synthesized from vermiculite clay. The vermiculite clay was submitted to an acid treatment, with a 3 mol.L-1 hydrochloric acid solution, to remove contaminants by leaching. Subsequently, the silica present in the leached clay was extracted by basic treatment, with a 1 mol.L-1 sodium hydroxide solution, being obtained in solution as sodium silicate (Na2SiO3). The zeolite was synthesized from a hydrothermal method, replacing the industrial silica source by silica extracted from clay and using as aluminum source the sodium aluminate (NaAlO2). Removal tests were carried out using a synthetic aqueous effluent containing methylene blue. The samples of treated effluent were analyzed by UV-VIS spectroscopy. The results showed that the methodology developed for silica extraction was effective on the Na-A zeolite production, free of contamination. Finally, the results of the adsorption tests showed that Na-A has a high dye removal capacity.

*Keywords: Adsorption, methylene blue,* *Na-A zeolite, silica extraction, vermiculite clay**.*

## Introdução

Por muito tempo a indústria química desprezou as origens de suas matérias-primas e os impactos ambientais causados por seus processos e produtos. No entanto, o crescimento populacional e o avanço da industrialização têm levado governos a incentivarem o consumo de combustíveis e matérias-primas de origem renováveis, bem como o desenvolvimento de processos que minimizem a geração de rejeitos e promovam a reciclagem de resíduos (1–3). Nesse cenário, o tratamento de efluentes domésticos e industriais, ainda é uma problemática a ser superada, já que esse tipo de efluente (esgoto) é difícil de tratar e grande parte ainda é eliminada em corpos d’água sem o devido tratamento (4). Por exemplo, em 2019, penas 54,1% do volume total esgoto gerado no Brasil recebeu tratamento (5).

No campo industrial, as indústrias têxteis são responsáveis pelo consumo de uma enorme quantidade de água e, consequentemente, pela geração proporcional de grandes volumes de efluentes (4,6). Os efluentes gerados em indústrias têxteis são compostos basicamente por corantes, que são gerados durante o processo de tingimento de roupas. A eficiência desse processo depende do corante utilizado, contudo, aproximadamente 50% do total de tinta utilizada não se fixa às fibras dos tecidos e o volume de efluente gerado anualmente é enorme (4). O descarte inadequado dos efluentes gerados nesse setor industrial causa grande impacto ambiental, uma vez que a maioria dos corantes não se decompõem tão facilmente no meio ambiente (6). Dessa forma, o desenvolvimento de um processo de remoção de corantes torna-se indispensável para o controle ambiental.

O processo de tratamento de efluentes têxteis pode ser realizado aplicando combinações de processos físicos, químicos e biológicos. Contudo, a resistência dos corantes à degradação torna a sua remoção por processos químicos e biológicos complexa (4,6). Assim, a remoção de corantes por adsorção é promissora, uma vez que necessita de baixo investimento e gera uma baixa carga de subprodutos (4,7).

O processo de remoção por adsorção é operacionalmente simples e consiste em um processo de transferência de massa, durante o qual o adsorvato é adsorvido da fase líquida para a superfície, ou poros do adsorvente sólido (4,7). A escolha do adsorvente representa um ponto importante para a viabilidade do processo e inúmeros materiais porosos podem ser testados no tratamento de efluentes aquosos, zeólitas, óxidos metálicos, peneiras moleculares, nanotubos de carbono, entre outros (4,7,8). Neste sentido, este trabalho teve como objetivo o tratamento de efluente aquoso sintético para remoção do corante azul de metileno, utilizando como adsorvente a zeólita Na-A sintetizada a partir de argila vermiculita.

## Experimental

*Preparação do adsorvente*

*Tratamento ácido e básico da argila vermiculita*

A argila vermiculita, oriunda da cidade de Santa Luzia, Paraíba, Brasil, foi triturada, separada em peneira de malha 200 mesh e destinada a tratamento ácido, seguindo os procedimentos descritos na literatura (4). O tratamento ácido, para remoção de impurezas por lixiviação, consistiu em misturar a argila com uma solução de ácido clorídrico (HCl) com concentração 3 mol.L-1, na proporção de 1:10 (m/v), sob agitação e aquecimento, 1000 rpm e 100 ºC, por 2 h. Posteriormente, a fase sólida foi separada por filtração, lavada com água destilada até atingir pH próximo a 7, e destinada a secagem em estufa a 100 ºC por 24 h.

A extração da sílica foi realizada a partir de um tratamento básico, seguindo os procedimentos descritos na literatura (9). O tratamento consistiu em misturar a argila lixiviada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração 1 mol.L-1, na proporção de 1:7 (m/v), sob agitação e aquecimento, 1000 rpm e 100 ºC, por 6 h. Posteriormente, a mistura foi separada por filtração e a fase líquida, contendo silicato de sódio (Na2SiO3) foi utilizada como reagente na síntese da zeólita Na-A. Finalmente, um teste de precipitação da sílica, utilizando solução de HCl, foi realizado para estimar a concentração de Na2SiO3 presente na fase líquida da extração.

*Síntese da zeólita Na-A*

A síntese da zeólita Na-A foi realizada empregando adaptações nos procedimentos descritos pela International Zeolite Association (IZA) (10), usando uma mistura reacional com composição molar estimada em aproximadamente 3,165 Na2O: Al2O3: 1,926 SiO2: 180 H2O. Inicialmente, 723 mg de hidróxido de sódio (NaOH) foram dissolvidos em 80 g de água destilada. Em seguida, a solução foi separada em duas partes de iguais volumes. Em uma das soluções, denominada mistura A, foram adicionados 8,26 g de aluminato de sódio (NaAlO2). Na segunda, denominada mistura B, foram adicionados 23 g da fonte de sílica, silicato de sódio (Na2SiO3), extraída da argila vermiculita. Ambas as misturas, A e B, permaneceram sob agitação por 20 min, para total homogeneização das misturas. Decorrido o tempo necessário, a mistura A foi adicionada vagarosamente à mistura B, gerando uma mistura C que permaneceu sob agitação por 15 min. Posteriormente, a mistura C foi transferida para um cadinho de teflon, envolvido em uma autoclave de aço inoxidável, que foi destinada a um tratamento hidrotérmico em estufa a 100 ºC por 4 h. Finalmente, a mistura resultante do tratamento hidrotérmico foi separada por filtração e o material sólido foi lavado com água destilada, até atingir pH próximo a 7, destinado a secagem em estufa por 12h a 80 ºC, caracterizado e utilizado nos ensaios de adsorção.’

*Caracterização*

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi utilizada para analisar as fases presentes na argila e verificar a formação da zeólita Na-A. Para essas análises, utilizou-se um difratômetro modelo Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação Cu Kα (λ = 0,15418 nm), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade do goniômetro de 2,0°.min-1, tamanho do passo de 0,01 e com ângulo 2θ percorrido de 3,0º a 50,0º.

A espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED) foi utilizada para avaliar a composição da argila vermiculita. As análises foram realizadas utilizando um equipamento EDX-700 Shimadzu, equipado com ânodo de Rh. As amostras foram previamente misturadas com ácido bórico (H3BO3), comprimidos em forma de pastilhas de 15 mm, e destinadas a análises por métodos qualitativos e semiquantitativos.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar as morfologias da argila e da zeólita, bem como avaliar a presença de partículas de argila ou sílica contaminante na zeólita Na-A. As análises foram realizadas em um microscópio ZEISS EVO MA10, operado a 25 kV. As amostras foram dispersas em acetona, depositadas em um porta-amostra de alumínio, e após secagem foram recobertas com ouro e analisadas.

*Ensaios de adsorção: remoção do corante azul de metileno*

Os ensaios de adsorção foram realizados seguindo os procedimentos descritos na literatura [4], utilizando uma mesa agitadora trabalhando a 200 rpm e 25 ºC. O efluente sintético foi preparado utilizando o corante azul de metileno, diluído em água destilada, com concentração de 50 mg.L-1.

O estudo da influência do pH do efluente no processo de adsorção foi realizado misturando-se 0,3 g de zeólita com 30 mL de efluente (50 mg.L-1) em Erlenmeyers de 50 mL. Os testes foram realizados por 2h e o pH das misturas foi controlado utilizando soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), com concentração 1 mol.L-1. Finalizado o processo, as amostras foram separadas por filtração e as fases líquidas foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, utilizando um equipamento UV‑1600.

Os estudos da influência da concentração do efluente e da massa de adsorvente foram realizados de forma semelhante aos experimentos descritos anteriormente, fixando o pH do efluente em 7 e o tempo de processo em 1 h. Os experimentos utilizaram o efluente sintético (50 mg.L-1) diluído com água destilada para concentrações de 5 mg.L-1 e 15 mg.L-1. A massa de adsorvente utilizada foi de 0,2 g e 0,6 g. Finalizado o processo, as amostras foram separadas por filtração e as fases líquidas foram analisadas por espectroscopia UV-Vis.

## Resultados e Discussão

*Caracterização da argila vermiculita*

A Figura 1 apresenta o difratograma da argila vermiculita *in natura*. Pode-se observar que a argila apresentou um perfil de difração com quatro picos principais, em 2θ = 6,15º; 7,02º; 18,07º; 24,70º; 25,20º; 28,39º e 30,89º. Conforme reportado na literatura, os picos de difração em 2θ = 6,15º; 18,07º; 24,70º e 30,89º, atribuídos aos planos (002); (006); (008) e (0010) com o espaçamentos basais de 1,439 nm; 0,48 nm; 0,36 nm e 0,29 nm, respectivamente, indicam a presença de lamelas que formam a estrutura trioctaédrica que compõem a argila (11). Por outro lado, os picos de difração em 2θ = 7,02º; 25,20º e 28,39º indicam a presença de impurezas (mica, hidrobiotita, quatzo e sepiolita) (9,12,13). Dessa forma, a presença de fases de diferentes materiais que possuem silício em sua composição fornece evidências fortes o suficiente para inferir que a argila pode ser utilizada como fonte de sílica na síntese da zeólita Na-A. Contudo, é preciso ressaltar que a presença de diferentes fases pode contaminar a zeólita final.



**Figura 1.** Difratograma de raios X da argila vermiculita *in natura*.

A Figura 2 apresenta a micrografia (MEV) da argila vermiculita *in natura*. Pode-se observar que a argila consistia em um aglomerado de partículas com tamanho variável, formando folhas poligonais compactadas. De acordo com a literatura, essa é uma das inúmeras morfologias que argilominerais podem apresentar e o formato de folhas compactadas está diretamente relacionado com as camadas octaédricas que compõem a argila (14,15).



**Figura 2.** Micrografia eletrônica de varredura da argila vermiculita *in natura*, com ampliação de 2.000x.

Os resultados de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED) mostram que a argila vermiculita *in natura* possuía em sua composição 42,80% de SiO2; 28,20% de MgO; 13,42% de Al2O3; 9,04% de Fe2O3; 3,38% de K2O e 3,16% de demais impurezas (Na2O; TiO2, MnO e CaO). Após o tratamento ácido a argila teve os íons metálicos lixiviados de sua estrutura, permanecendo 90% de sílica no sólido final.

Finalmente, é preciso ressaltar que após o processo de extração da sílica presente na argila lixiviada, uma solução de silicato de sódio (Na2SiO3) foi obtida com concentração estimada em 15% (m/m). Essa estimativa foi feita a partir de um ensaio de precipitação com ácido clorídrico (HCl), onde o precipitado foi obtido com composição de 53,30% de SiO2; 42,04% de Na2O; 4,15% de Al2O3 e 0,51% de demais impurezas (TiO2, Fe2O3 e K2O).

*Caracterização da zeólita Na-A*

A Figura 3 apresenta o difratograma da zeólita Na-A. Pode-se observar que a amostra apresentou um perfil de difração com 22 picos principais. De acordo com a literatura, esses picos correspondem aos planos de difração (200); (220); (222); (420); (440); (442);(622); (640); (642); (800); (644); (660); (840); (842); (664); (844); (1000); (1022); (880); (1200); (1080) e (1082) [16–18]. Além disso, ressalta-se que nenhum pico de difração referente à argila (vermiculita, mica, hidrobiotita, quartzo e sepiolita) foi observado o difratograma da zeólita. Dessa forma, esses resultados fornecem os primeiros indícios da formação da estrutura zeolítica sem contaminação e com elevada cristalinidade.



**Figura 3.** Difratograma de raios X da zeólita Na-A sintetizada.

A Figura 4 apresenta a micrografia (MEV) da zeólita Na‑A, sintetizada a partir da sílica extraída da argila vermiculita lixiviada. Pode-se observar que a zeólita apresentou morfologia distinta da argila utilizada como matéria-prima fonte de sílica (Figura 2), consistindo em um aglomerado de partículas cúbicas com arestas arredondadas, com tanhos variados, sendo está a morfologia mais típica dessa zeólita (19). Interessantemente, nenhuma partícula contaminante, quartzo ou argila, foi identificada na microscopia.



**Figura 4.** Micrografia eletrônica de varredura da zeólita Na-A sintetizada.

*Tratamento do efluente sintético: remoção do corante azul de metileno*

A Figura 5 apresenta os resultados obtidos nos testes de remoção do corante azul de metileno no efluente sintético. A partir da Figura 5a, pode-se observar que a remoção do corante aumenta à medida que o pH da solução aumenta, passando por uma máxima eficiência de remoção quando o pH da solução é neutro (pH = 7), com leve decréscimo na remoção quando o pH do efluente passa a ser neutro. Por outro lado, a partir da Figura 5b, pode-se observar que, assim como esperado, quando a concentração da solução aumenta, a eficiência da remoção diminui. Dessa forma, soluções mais concentradas necessitam de uma massa de adsorvente maior para a obtenção de uma remoção eficiente.

Interessantemente, esses resultados fornecem indícios de como o processo adsorção do corante ocorre. De acordo com a literatura, o corante azul de metileno possui caráter básico e diâmetro cinético de 0,95 nm (20). Por outro lado, a zeólita Na-A possui caráter básico e diâmetro de poros em torno de 0,38 nm, com seus poros sendo parcialmente obstruídos pela presença de cátions Na+ (21). Portanto, o processo de adsorção deve ocorrer na superfície externa da zeólita, a partir de uma provável quimissorção entre o corante e a zeólita (troca iônica entre o Na+ e o corante catiônico). Assim, em soluções ácidas a zeólita deve realizar troca iônica (Na+ por H+). Já em soluções básicas o corante possui afinidade com os íons presente em solução, o que diminui a eficiência do processo.

Finalmente, como a adsorção ocorre na superfície da zeólita, sua área externa define um limite para a eficiência do processo. Portanto, quanto maior for a concentração de corante no efluente, maior será a carga mássica do adsorvente necessária para a obtenção da remoção máxima (96%) obtida em pH neutro.





**Figura 5.** Influência o pH da solução, concentração de corante e massa de adsorvente na eficiência do processo de remoção.

## Conclusões

Os resultados mostram que a vermiculita possui em sua composição grande quantidade de sílica (42,8%) e diferentes óxidos metálicos, o que a torna uma fonte de sílica em potencial para a síntese de diferentes peneiras moleculares. O tratamento ácido provou-se eficaz na remoção de impurezas (íons metálicos), modificando a composição da argila para 90% de sílica. O processo de extração da sílica presente na argila lixiviada produziu uma solução de silicato de sódio com concentração de 15% (m/m) que foi utilizada na síntese da zeólita Na-A, formando a estrutura zeolítica livre de contaminantes. Finalmente, a zeólita apresentou elevada capacidade de remoção do corante azul de metileno e o processo de remoção ocorreu por quimissorção do corante na superfície externa da zeólita.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

## Referências

[1] S. Kumar, V. K. Dwivedi, S. P. Dwivedi, **Mater Today Proc.** 2020, 490-496.

[2] N. Nyangchak, **J Clean Prod.** 2022, 378.

[3] M.O. Sonnati, S. Amigoni, T. Darmanin, O. Choulet, **Green Chemistry**. 2013, 283-306.

[4] L.N.R. de Paula, G.M. de Paula, M.G.F. Rodrigues, **Ceramica.** 2020, 66, 269-276.

[5] ANA, **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2021**, 2022. https://www.snirh.gov.br/portal/.

[6] W. U. Khan, S. Ahmed, Y. Dhoble, S. Madhav, **Journal of the Indian Chemical Society**. 2023, 100.

[7] S. Jagtap, M. K. Yenkie, N. Labhsetwar, S. Rayalu, **Chem Rev.** 2012, 112, 2454-2466.

[8] X. Zhao, M. Zheng, X. Gao, J. Zhang, E. Wang, Z. Gao, **Coord Chem Rev.** 2021, 440, 213970.

[9] G. Medeiros de Paula, L. do Nascimento Rocha de Paula, M.G. Freire Rodrigues, **Silicon**. 2022, 14, 439‑447.

[10] H. Robson, K. P. Lillerud, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, in Elsevier, 2001.

[11] A. Campos, S. Moreno, R. Molina, **Earth Sciences Research Journal.** 2009 ,13, 108-118.

[12] J. Feng, M. Liu, L. Fu, S. Ma, J. Yang, W. Mo, X. Su, **Ceram Int.** 2020, 46, 6413-6417.

[13] F. Wang, M. Hao, J. Liang, P. Gao, M. Zhu, B. Fang, H. Zhang, Z. Shang**, RSC Adv.** 2019, 9, 40184-40189.

[14] D. S. Moraes, E. M. S. Rodrigues, C. N. Lamarão, G. T. Marques, A. F. S. Rente, **J Hazard Mater.** 2019, 366, 34-38.

[15] A. A. Basaleh, M. H. Al-Malack, T. A. Saleh, **J Environ Chem Eng.** 2019, 7.

[16] A. R. Loiola, J. C. R. A. Andrade, J. M. Sasaki, L. R. D. da Silva, **J Colloid Interface Sci.** 2012, 367, 34-39.

[17] L. Price, K. M. Leung, A. Sartbaeva, **Magnetochemistry.** 2017, 3.

[18] P. Sharma, J.G. Yeo, D.K. Kim, C.H. Cho, **J Mater Chem.** 2012, 22, 2838-2843.

[19] I. W. Zapelini, D. Cardoso, **Microporous and Mesoporous Materials.** 2021, 324, 111270.

[20] P. Jia, H. Tan, K. Liu, W. Gao, **Applied Sciences (Switzerland)**. 2018, 8.

[21] C. D. Chudasama, J. Sebastian, R. V. Jasra, **Ind Eng Chem Res.** 2005, 44, 1780-1786.