

Síntese da zeólita NaA utilizando material de baixo custo e aplicação como adsorvente na remoção do corante violeta cristal

Synthesis of zeolite NaA using low cost material and application as adsorbent in the removal of crystal violet dye

A. S. Barbosa^{1*}, M. E. B. Araujo^{1,} M. G. F. Rodrigues¹

RESUMO

Recentemente, muita atenção foi dada à forma como a zeólita está sendo sintetizada a partir de material de baixo custo, particularmente, resolvendo os principais problemas ambientais. A zeólita NaA pode ser obtido a partir da metacaulinização do caulim natural. O presente estudo enfoca as propriedades de adsorção na superfície da zeólita NaA para a remoção do violeta cristal. O produto obtido a partir dos experimentos foram caracterizados por difração de raios X, análise química por fluorescência de raios X e análise térmica. O processo de adsorção foi estudado por variação de tempo e da concentração da solução, indicando que os dados de adsorção seguem a cinética de pseudo-segunda ordem, indicando assim a adsorção por quimissorção na superfície adsorvente, o modelo de isoterma de Sips com uma capacidade de adsorção máxima de 4,65 mg.g⁻¹ no pH da solução. Esses resultados demonstraram que o adsorvente utilizado se trata de materiais altamente eficiente.

Palavras-chave: Adsorvente de baixo custo; Adsorção; Corantes Reativos; Águas residuais têxteis.

ABSTRACT

Recently, much attention has been paid to how zeolite is being synthesized from low-cost material, particularly, solving major environmental problems. Zeolite NaA can be obtained from the metakaolinization of natural kaolin. The present study focuses on the surface adsorption properties of zeolite NaA for crystal violet removal. The product obtained from the experiments were characterized by X-ray diffraction, chemical analysis by X-ray fluorescence and thermal analysis. The adsorption process was studied by varying the time and concentration of the solution, indicating that the adsorption data follow the pseudo-second order kinetics, thus indicating the adsorption by chemisorption on the adsorbent surface, the Sips isotherm model with a capacity maximum adsorption rate of 4.65 mg.g⁻¹ at the pH of the solution. These results demonstrated that the adsorbent used is highly efficient materials.

Keywords: Low cost adsorbent; Adsorption; Reactive Dyes; Textile waste water.

¹ Universidade Federal de Campina grande.

^{*}E-mail: antusiasb@hotmail.com

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional contínuo, a urbanização e a industrialização levaram ao consumo de uma quantidade significativa de água. Um dos resultados disso é a geração de efluentes contendo substâncias tóxicas diferenciadas e prejudiciais ao ecossistema, ao ser humano e ao meio ambiente. Como se sabe, os corantes estão dando cores e vida ao nosso mundo de hoje, mas infelizmente está se tornando um dos maiores problemas de poluição ambiental que precisa ser controlado evitando problemas futuros (PIRI et al., 2019). Atualmente, diversos setores industriais como têxtil, curtume, couro, plástico, papel, farmacêutico, cosmético e borracha estão envolvidos na geração de grande quantidade de efluentes de corantes coloridos e são considerados uma categoria importante de contaminação dos recursos hídricos (JAWAD et al., 2020). Por apresentar complexas, toxicidade, alto peso molecular, carcinógeno, estruturas não biodegradabilidade e persistência no meio ambiente, os mesmos necessitam serem removidos dos efluentes antes de qualquer descarte no meio ambiente.

Desta forma, vários métodos de descontaminação de águas residuais, incluindo filtração por membrana, processos de oxidação avançada, degradação enzimática e adsorção, têm sido usados para limpar compostos coloridos contendo efluentes industrial. Dentre eles, a adsorção é considerada uma técnica bastante promissora na remoção de contaminantes de corpos d'água e ambientalmente correta, econômica, simplicidade de projeto, alta seletividade, insensibilidade a substâncias tóxicas e facilidade de operação e eficiente (YILDIRIM *et al.*, 2020; MUSTAPHA *et al.*, 2021).

Um grande número de adsorventes, incluindo zeólita, material de carbono, argila, biomassa e lodo, vem sendo utilizados para remover poluentes orgânicos de águas residuais (TRAN *et al.*, 2020). As zeólitas sintéticas apresentam inúmeras vantagens em relação às zeólitas naturais, entres elas, excelente capacidade na remoção de resíduos radioativos, maior capacidade de adsorção para remover vários íons metálicos tóxicos. Além disso, as zeólitas sintéticas têm poros com maiores volumes do que o da zeólita natural, sendo mais favorável para aprisionar vários contaminantes do ar e da água. Zeólitas sintéticas têm atraído grande atenção para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, contaminantes (por exemplo, anilina, surfactantes catiônicos, fenol e antibióticos sulfonamidas) devido à sua alta capacidade de sorção, maior área de superfície específica e alta seletividade (PENG *et al.*, 2015). Em consideração às questões

ambientais e econômicas, várias tentativas têm sido feitas para sintetizar zeólitas usando matérias-primas de baixo custo, como minerais de argila, escória e lama, cinzas volantes e resíduos de mineração. Entre estes, o caulim com uma razão Si/Al de 1 (semelhante ao da zeólita), parece ser adequado para sintetizar a zeólita NaA (LIM *et al.*, 2021).

O objetivo do presente trabalho foi investigar a capacidade da zeólita NaA como um adsorvente de baixo custo e eficiência para a remoção do corante violeta cristal do meio aquoso. Para isso a zeólita NaA foi sintetizada hidrotermicamente a partir do caulim da região de Caiçara no Rio Grande do Norte – RN. Os produtos sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise química por fluorescência de raios X (FRX). Por fim o material sintetizado foi utilizado na remoção do corante violeta cristal.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caulim natural foi coletado em área local, Caiçara, Rio Grande do Norte, Brasil. Foi peneirado de acordo com a norma brasileira ABNT nº 200 (0,074 mm). A solução sintética foi preparada a partir do corante violeta cristal da marca Synth, possui fórmula química $C_{25}H_{30}ClN_3$ e massa molar de 408 g.mol⁻¹, $\lambda = 582,5$ nm, pureza de 99,0%. Todos os reagentes de grau laboratorial, hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl) e água destilada foram utilizados sem qualquer purificação.

Ativação Térmica do Caulim: Antes de ser utilizado, foi passado em peneira de malha 200 mesh e submetido a um tratamento térmico. A matéria prima foi submetida à secagem por 24 horas a 110 °C, a fim de remover a umidade. O caulim foi pesado em cadinhos de cerâmica usando uma balança semi analítica, depois o material foi colocado em uma mufla de calcinação a 700 ° C por um período de 2 horas a 10 °C/min. Após 2 horas, o material foi removido da mufla e resfriado em um dessecador.

<u>Síntese da Zeólita NaA</u>: A síntese da zeólita NaA foi realizada utilizando-se o método de síntese adotado pela IZA (International Zeolite Association). Inicialmente prepara-se uma solução de NaOH: 86,5 ml de água + 6,56 g de hidróxido de sódio, sendo misturada até que NaOH seja completamente dissolvido. A solução de hidróxido de sódio foi dividida em dois volumes iguais (V1 e V2) em frascos de polipropileno. Na primeira fração V1 foram adicionados 1,63 g de aluminato de sódio, sendo misturado em frasco fechado até obter uma solução transparente em um período de 10 minutos a 20 minutos. Na segunda fração V2 foi adicionado 8,47 g de metacaulim, também misturado em frasco fechado em um período de 10 minutos a 20 minutos a 20 minutos as frações,

foi despejado rapidamente a solução de metacaulim na solução de aluminato de sódio e o sistema foi mantido sob agitação por aproximadamente 15 minutos, até formar um gel. O gel formado é transferido para autoclaves de aço inox revestidos de Teflon de capacidade de 60 mL. A cristalização ocorreu em modo estático, na temperatura de 100°C e pressão autógena, por um tempo de 24 horas. O produto foi resfriado a 30°C, lavado com água deionizada até o pH do filtrado ficar abaixo de 9, esse procedimento tem como finalidade recuperar os sólidos. Após filtragem o produto foi seco em estufa a 80 °C durante 12 horas. Com o objetivo de reduzir os custos operacionais na síntese da zeólita NaA, utilizou-se argilas cauliníticas para obtenção da zeólita NaA.

<u>Caracterização</u>

Difração de raio-X (DRX): Os padrões de difração do pó foram medidos em um equipamento da Shimadzu DRX 6000, com radiação de cobre K a 40 kV/30 mA, velocidade do goniômetro de 2 o/min com um passo de 0,020 sobre 2 faixa de 2° a 50°. Análise química por fluorescência de raios X (EDX): O espectrômetro de fluorescência de raios X foi o modelo EDX-720 da marca Shimadzu. A geração de raios X é feita por meio de um tubo com alvo de Rh.

Experimentos de adsorção: Os experimentos de adsorção foram realizados em bateladas. As soluções estoque do corante foi preparada em balão volumétrico de fundo chato, dissolvendo 1 g do corante em pó em 1 L de água destilada, obtendo uma concentração de 1000 mg.L⁻¹. As soluções com as concentrações desejadas, necessárias para os ensaios de adsorção, foram obtidas a partir da diluição da solução estoque. O adsorvente foi adicionado aos frascos de vidro, os quais continham 50 ml de solução. Os sistemas adsorvente-solução foram submetidos à agitação de 200 rpm em uma mesa agitadora (Shaker TE-420 Tecnal), sob temperatura ambiente. Após os intervalos de agitação, todas as amostras foram colocadas na centrífuga por 5 minutos na velocidade de 3.600 rpm. Os sobrenadantes foram analisados utilizando um espectrofotômetro de UV-VIS 1600 (Pro-Analysis), no comprimento de onda 582,5 nm para o violeta cristal. Os experimentos foram realizados em duplicata, utilizando a média dos valores, para otimização dos resultados e diminuição de erros experimentais.

A porcentagem total de remoção de corante Rem (%), bem como a capacidade de remoção de corante em equilíbrio (q_{eq}) podem ser obtidas através das Equações 1 e 2, respectivamente: % Rem = $\left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) \cdot 100$ (Eq. 1)

Onde: % Rem é a porcentagem total de remoção de corante; C_0 é a concentração inicial da solução em mg/L; C é a concentração da solução final em mg/L.

$$q_{eq} = \frac{V}{m} \times (C_0 - C_{eq})$$
 (Eq. 2)

Onde qeq é a capacidade de remoção do corante em equilíbrio (mg de corante/g de adsorvente), C_0 a concentração inicial de corante (mg/L), Ceq a concentração final de íon corante (mg/L), Vo volume do adsorbato (L) e m a massa do adsorvente (g).

As Equações 2, 3, 4, 5 e 6 foram utilizadas para os cálculos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips (Lang + Freud). Os modelos pseudoprimeira ordem (Equação 7) e pseudo-segunda ordem (Equação 8) foram usados. As análises estatísticas do R² e SSE foram realizadas com o software OriginLab® 8.5.

$$Q_{eL} = \left(\frac{Q_{max}^{cal} K_L C_e}{1 + K_L C_e}\right)$$
(Eq. 3)

Em que: Q_{max}^{cal} é a capacidade máxima de adsorção, (mg.g⁻¹); Ce é a concentração de equilíbrio, (mg.g⁻¹); KL: constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg⁻¹); Ce concentração do adsorvato no equilíbrio (mg. L⁻¹).

A Equação 4 apresenta a forma exponencial da isoterma de Freundlich:

$$Q_{eF} = K_F \left(C_e\right)^{\frac{1}{n_F}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Na equação de Freundlich, KF (mg1– $(1/n)g^{-1}L1/n$) é a constante da capacidade de adsorção de Freundlich, e nF é uma constante empírica que indica a intensidade de adsorção. Os valores de Ce são determinados experimentalmente, enquanto os valores de q_e são encontrados utilizando a Equação 2.

A Equação 5 apresenta a forma exponencial da isoterma de Redlich – Peterson:

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP C_e}^{B_{RP}}}$$
 (Eq. 5)

Onde, K_{RP} e a Constante de Redlich – Peterson (L.g⁻¹), a_{RP} constante de Redlich – Peterson (L.mg⁻¹), βRP o expoente do modelo de Redlich – Peterson, Ce a concentração no equilíbrio (mg. L⁻¹). Quando β tende a 1, resulta a isoterma de Langmuir, quando β tende a 0, resulta a a equação da lei de Henry.

A Equação 6 apresenta a forma exponencial da isoterma de Sips (Lang + Freud):

$$Q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + a_{LF} C_e^{n_{LF}}}$$
 (Eq. 6)

Onde, KS é a constante isotérmica de Sips (L/mmol), e nS indica a heterogeneidade do sistema.

O modelo de pseudo-primeira ordem foi desenvolvido por Lagergren para avaliar o processo de adsorção em sistema sólido-líquido e é descrito pela Equação 7:

$$ln(Q_e - Q_t) = lnQ_e - k_1 t \qquad (Eq.7)$$

Sendo Q_t a quantidade de adsorbato adsorvido num determinado tempo (mg.g⁻¹), Qe a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg.g⁻¹), k₁ constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min⁻¹) e t o tempo de contato em minutos (min). O valor de k₁ é fornecido pelo coeficiente angular (k1/2,303) do gráfico ln($Q_e - Q_t$) versus t.

A Equação 8 expressa matematicamente o modelo de pseudo-segunda ordem, desenvolvido por Ho:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$
 (Eq. 8)

Onde qe é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg. g-1), Qt a quantidade de adsorbato adsorvido num determinado tempo (mg. g⁻¹), k_2 a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g. mg⁻¹.min⁻¹) e t o tempo de contato em minutos (min). A partir da reta do gráfico t/Qt versus t, o valor de k2 pode ser calculado por meio do coeficiente linear (1/k₂.qe₂).

<u>Efeito do tempo de contato</u>: O estudo foi realizado em soluções com concentração inicial de 50 mg. L⁻¹ do corante violeta cristal. A quantidade de adsorvente foi de 0,5 mg, sob agitação de 200 rpm, pH natural da solução (pH 7) e temperatura ambiente. Alíquotas das soluções foram retiradas em tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120,180, 240, 300 minutos.

Efeito da concentração inicial do adsorbato: As concentrações iniciais das soluções do corante violeta cristal foram variadas entre 20 e 200 mg. L⁻¹. A massa do adsorvente foi de 0,5 mg, o pH de 7 e temperatura ambiente com agitação de 200 rpm por 3 horas.

Efeito da quantidade de adsorvente: A quantidade de adsorvente foi avaliada no intervalo de 0,1 mg a 2 g para uma concentração inicial da solução de 50 mg.L⁻¹ para o corante violeta cristal , em pH 7 por 3 horas sob agitação de 200 rpm a temperatura ambiente.

<u>Efeito da variação do pH:</u> Para analisar o efeito do pH no processo de adsorção, os sistemas adsorvente/soluções foram submetidos a agitação de 200 rpm por 3 horas e temperatura ambiente. Os ajustes do pH da solução foram realizados utilizando soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Foram analisadas soluções com concentrações iniciais de 50 mg.L⁻¹ e 0,5 mg de adsorvente no intervalo de pH de 1 a 13.

RESULTADOS

Os resultados por fluorescência de raios X apresentados na Tabela 1, mostram que o processo de ativação térmica conseguiu reduzir a quantidade de impurezas presente no caulim, seja eliminando completamente, como o trióxido de enxofre, óxido de magnésio e pentóxido de fósforo ou diminuindo percentualmente sua quantidade, como o óxido férrico e óxido de potássio. É possível observar ainda que as amostras apresentam pequenas quantidades de óxido de ferro, o qual diminuiu em torno de 61% depois que o caulim foi submetido ao tratamento térmico. Segundo a literatura, o baixo percentual deste elemento na composição do caulim é ideal para a síntese de zeóltas. Enquanto isso, a quantidade de dióxido de silício e óxido de alumínio obtiveram poucas alterações em sua composição. Os principais componentes elementares do caulim e do metacaulim são sílica e alumina; o caulim apresenta um percentual de SiO₂ superior ao percentual de Al₂O₃, cuja relação SiO₂/Al₂O₃ está próxima de 1, semelhante ao valor da razão molar SiO₂/Al₂O₃ da zeólita NaA. Portanto, metacaulim é a fonte ideal de Si e Al para a síntese da zeólita NaA (LIU et al., 2019).

	Amostras		
	Caulim natural	Metacaulim	
Óxidos			
SiO ₂	50,25	50,79	
Al ₂ O ₃	47,62	48,55	
MgO	0,70	-	
K ₂ O	0,70	0,41	
Fe ₂ O ₃	0,34	0,13	
SO3	0,13	-	
P ₂ O ₅	0,09	-	

Tabela 1 - Composição química das amostras estudadas.

Fonte: Os autores (2022)

O difratograma da Figura 1 (a) e (b) mostra os resultados de DRX do caulim natural e caulim termicamente ativado (metacaulim), respectivamente. Observa-se que o caulim (Fig. 1a) consiste essencialmente em argilo mineral caulinitico. A presença da caulinita no caulim foi confirmada por reflexões características em $2\theta = 12,41, 20,21$ (reflexões múltiplas) e 25,49°, o primeiro e o último, intensa e bem definido (KHAN et al., 2017). Outros minerais argilosos como quartzo (SiO₂ - JCPDFWIN ICDD 87-2096) e ilita (KAl₂Si₃AlO₁₀ (OH)₂ - JCPDFWIN ICDD 02-0056) também são observados, mas com picos menos intensos quando comparados aos picos da caulinita. A pequena reflexão em 2 θ 26,5° mostrou a presença de traços de quartzo e 8,86 ° da ilita. Após tratamento térmico a 700 °C/2 horas, o caulino foi transformado em metacaulim (Fig. 1b), causado pelo colapso da estrutura cristalina do caulino devido ao processo de desidroxilação. Picos remanescentes após a calcinação ainda são observados, o que corresponde ao fato de quartzo, e ilita, pois destruir a estrutura desses minerais argilosos exigiria temperaturas acima de 700 °C. Uma grande curvatura em torno de 20° em 2θ confirmou a presença de material amorfo. A conversão da caulinita em metacaulim é confirmada pela ausência de picos de difração de caulinita, acompanhada pelo aparecimento do aluminossilicato amorfo (KHAN et al., 2017). O metacaulim é de material amorfo e os picos mais altos de difração correspondem à presença de quartzo (SiO₂), que é a fase cristalina, no metacaulim.



Figura 1 - Difratogramas de raios X do caulim natural (a) e metacaulim (b).

Fonte: Os autores (2022)

A partir do difratograma apresentado na Figura 2, observa-se que o material obtido possue picos característicos da zeólita NaA, com picos correspondentes aos valores de 20 em 7,2, 10,1, 12,5, 16,1, 21,7, 24, 27,1, 29,9 e 34,2, identificados por (A), que estão de acordo com o padrão IZA (International Zeolite Association), e com JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) da carta nº: 39-222, que são picos típicos da zeólita NaA. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura (ACHIOU et al., 2018), cujas características são correspondentes a materiais cristalinos e sem a presença de fases secundárias, a mesma possui picos intensos e bem definidos indicando uma boa cristalinidade do produto formado. A amostra de caulim termicamente ativado com solução de NaOH 1,9 M, a zeólita NaA foi obtida como fase dominante. Apenas a zeólita NaA foi sintetizada, indicando que toda a metacaulinita havia reagido, o que mostra que se trata de um excelente material de partida (MAIA et al., 2019).

Figura 2 - Difratograma da zeólita NaA a obtida a baixo custo.



Ensaios de adsorção

Efeito do tempo de contato e estudo cinético: Para descobrir o tempo necessário para a obtenção do equilíbrio de adsorção do corante catiônico (violeta cristal) na zeólita NaA, curvas cinéticas foram construídas até 6 h. A Figura (3-a) apresenta a quantidade de violeta cristal adsorvida na amostra da zeólita NaA em função do tempo de contato. Inicialmente, a adsorção foi rápida, visto que cerca de 70 % da adsorção de violeta cristal ocorreram nos primeiros 30 minutos. Este resultado é devido não só apenas aos numerosos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente nos estágios iniciais (TANG et al., 2019), mas também a forte interação eletroestática entre a superfície da zeólita carregada negativamente e o violeta cristal que possui caráter catiônico. Com o passar do tempo, a adsorção se tornou gradualmente mais lenta até o equilíbrio ser atingido em 180 minutos. Ao atingir o equilíbrio, a capacidade de adsorção e o valor de remoção de violeta cristal da zeólita NaA foi cerca de 4,65 mg.g⁻¹ e 93 % respectivamente.

Figura 3 - Efeito do tempo de contato na adsorção de violeta cristal na zeólita NaA baixo custo. (a). Ajuste cinético aos dados de adsorção segundo os modelos PS1 e PS2



Fonte: Os autores (2022)

A Tabela 2 sumarizam os parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os ajustes aos modelos escolhidos são expostos na Figura (3-b). Para os dois modelos avaliados pode-se verificar que os valores do coeficiente de determinação (\mathbb{R}^2) e do erro relativo médio (SSE) foram adequados. Os dados experimentais do violeta cristal foram melhor ajustados ao modelo de pseudosegunda ordem, uma vez que os valores de R² foram os mais próximos a 1 (R² > 0,990), obteve-se o menor valor de erro e o valor de Qe calculados a partir do modelo se aproximam muito bem dos dados experimentais (Q_{exp}) (Tabela 2). Estes resultados indicam que a adsorção do violeta cristal na zeólita NaA pode ser determinada principalmente pela quimissorção, envolvendo o compartilhamento ou transferência de elétrons (KIWAAN et al., 2021). Além disso, o valor de k2 foi bem próximo, confirmando que o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi o mesmo para este adsorvente (BRIÃO et al., 2018).

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem (PS1) e pseudo-segundaordem (PS2) para adsorção do violeta cristal.

	Modelos	zeólita NaA (baixo custo)
PS1	$Q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	4,65
	Qe,cal (mg.g ⁻¹)	6,30
	k1 (min ⁻¹)	0,041
	R ²	0,84
	SSE	0,38
PS2	Qe,cal (mg.g ⁻¹)	5,58
	k ² (min-1)	0,0037
	R ²	0,9966
	SEE	3,64 10-3

Fonte: Os autores (2022)

<u>Efeito da concentração inicial do adsorbato e isotermas de adsorção:</u> O efeito da concentração inicial do corante violeta cristal sobre a capacidade de adsorção da zeólita NaA está apresentado nas Figuras (4-a).

Figura 4 - Efeito da concentração inicial na capacidade de adsorção da zeólita NaA para o violeta cristal (a). Ajuste cinético segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-

Peterson e Sips (b).



Fonte: Os autores (2022)

É evidente que a capacidade de adsorção da zeólita em estudo aumenta significativamente com a concentração inicial do violeta cristal. Este comportamento é explicado em termos da maior probabilidade de colisão entre às moléculas do corante e as partículas da zeólita. Além disso, o aumento da concentração inicial do violeta cristal contribui para aumentar a força motriz na interface sólido-líquido que supera a resistência de transferência de massa, levando a um aumento da capacidade de adsorção. Através da Figura (4-a), observa-se que a capacidade máxima de adsorção do violeta cristal para a zeólita NaA foi de 4,67 mg.g⁻¹. É possível observar que em concentrações mais altas do corante (100 – 200 mg.L⁻¹), menor porcentagem de remoção foi observada devido à saturação dos locais de adsorção, para a zeólita em estudo (KIWAAN et al., 2021).

Para melhor entendimento a relação entre o adsorbato e o adsorvente, os dados experimentais da adsorção do violeta cristal em diferentes concentrações foram ajustados aos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips (Lang + Freud), como pode ser visto na Figura (4-b). Os parâmetros obtidos para os modelos isotérmicos estão exibidos nas Tabelas 3. Os critérios que demonstram qual modelo isotérmico melhor representa o processo de adsorção estudado na Figura (4-b) são os maiores valores de coeficiente de determinação (R²) e os menores valores da soma dos erros quadráticos (SSE) (BRIÃO et al., 2018).

	Modelos	Zeólita N	aA
		baixo custo	
	$Qexp (mg.g^{-1})$	13,97	
Langmuir	Qmax (mg.g ⁻¹)	15,15	
	KL (L.mg ⁻¹)	0,098	
	\mathbb{R}^2	0,76	
	SSE	8,58	
Freundlich	1/n	0,42	
	Kf (mg1-1/n. Kg ⁻¹ . L1/n)	2,40	
	\mathbb{R}^2	0,73	
	SEE	1,68	
Redlich-Peterson	aRP (L.mg ⁻¹)	0,063	
	bRP	1,08	
	kr (L. g^{-1})	1,37	
	\mathbb{R}^2	0,69	
	SEE	3,79	
	Qmax (mg.g ⁻¹)	12,30	
Sips	as	0,013	
	b	2,49	

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips (Lang + Freud) para a zeólita NaA a baixo custo na adsorção do violeta cristal.

kS (L mg ^{-1})	0,16
\mathbb{R}^2	0,75
SSE	2,65

Fonte: Os autores (2022)

Foi observado que o modelo de Sips (Lang + Freud) descreveu melhor o processo de adsorção do violeta cristal para a amostra em estudo (Figura 4-b e na Tabela 3). A equação de Sips é baseada na teoria de que em baixas concentrações de adsorbato, a adsorção é descrita pela equação de Freundlich. Em altas concentrações de adsorbato, a adsorção já é caracterizada pela equação de Langmuir; ou seja, ocorre por meio de monocamadas (FOO E HAMEED, 2010). A constante de capacidade de adsorção KS obtida a partir da equação de Sips está de acordo com a Figura 4-b, uma vez que a zeólita apresentam valores de coeficiente de correlação (R^2) mais próximo da unidade e os menores valores de erro. Da mesma forma que o valor de 1/nS, também adquirido da equação de Sips de 0,40 para a zeólita a baixo custo, indicando certo grau de heterogeneidade na superfície da zeólita, uma vez que o valore de 1/nS foi menor que 1. Corroborando com esses resultados a quantidade adsorvida Qmax apresentada pela mesma equação mostraram-se semelhantes a quantidade adsorvida experimentalmente Qexp, comprovando que o modelo de sips descreveu melhor o processo de adsorção do violeta cristal. A fim de verificar a adequação da zeólita NaA a baixo custo, para adsorção do violeta cristal, as capacidades máximas de adsorção desses adsorventes são apresentadas na Figura (4-a), o que confirma que o material preparado neste trabalho é um potencial candidato para absorção de corantes catiônicos de meio aquoso.

Efeito da variação do pH: Os efeitos do pH na adsorção do violeta cristal na zeólita NaA baixo custo, é mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Efeito do pH na adsorção do violeta cristal da zeólita NaA baixo custo.



Fonte: Os autores (2022)

Observa-se que as quantidades de violeta cristal adsorvidas nas amostras, depende do pH inicial da solução. À medida que o pH aumenta de 1 para 13, a quantidade adsorvida do

violeta cristal aumenta. Para ambas as porcentagens de remoção do violeta cristal foram maiores em condições alcalinas. Em meios ácidos, os íons H+ presentes na solução, podem protonar na superfície da zeólita. Assim, as moléculas do violeta cristal em sua forma catiônica competem com os íons H⁺ em solução aquosa pelos sítios de adsorção, diminuindo a adsorção (JUN et al., 2017). Por outro lado, a presença de íons OH⁻ em condições alcalinas promovem a desprotonação da superfície, facilitando a adsorção das moléculas do violeta cristal carregadas positivamente no adsorvente carregado negativamente, ou seja, uma interação eletrostática. Em pH 13, a amostra apresentou uma taxa de remoção superior a 97 %, onde a zeólita NaA a baixo custo, adsorveu 4,96 mg.g⁻ do corante violeta cristal .

Efeito da quantidade de adsorvente: A dosagem do adsorvente é um parâmetro importante, pois fornece informações sobre a viabilidade da operação. Os efeitos da quantidade dos adsorventes na adsorção do violeta cristal são apresentados na Figura 6. É possível observar que o incremento da dosagem do adsorvente no intervalo de 0,1-0,5 mg.L⁻¹, produziu aumento na porcentagem de remoção do corante, sendo os maiores valores obtidos com 0,5 mg.L⁻¹, isso ocorre porque dosagens mais altas do adsorvente proporcionam aumentos na quantidade de sítios de adsorção. Entretanto, não foram observadas variações significativas na porcentagem de remoção do corante, utilizando dosagem superior a esse valor, ou seja, não afetou a taxa proporcionalmente, mas causou um aumento nos locais de adsorção disponíveis. A possível agregação ou sobreposição dos locais de adsorção pode ser a causa desse fenômeno, levando, em última análise, a um aumento no comprimento do caminho de difusão (ALABBAD, 2021).

Figura 6 - Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção do violeta cristal na zeólita NaA baixo custo.





A remoção completa do violeta cristal 93 %, para a zeólita NaA a baixo custo, foi observada com a utilização de 0.5 mg.L^{-1} de adsorvente, portanto, o aumento na dosagem

do adsorvente para 2 g, tem pouco efeito sobre os percentuais de remoção. Existem trabalhos de pesquisa objetivando a remoção do violeta cristal e de outros corantes para tratamento de águas (BRIÃO et al., 2018). Os resultados de comparação revelaram que a zeólita NaA a baixo custo, é considerada promissora para ser usada como adsorvente alternativo para remoção do violeta cristal. Vale a pena destacar a zeólita NaA a baixo custo, visto que se trata de um material de baixo custo e ambientalmente correto, apresentou melhor capacidade de adsorção para o violeta cristal, apresentando grande potencial para remoção do corante das águas.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, a zeólita NaA foi sintetizada usando metacaulim como fonte de sílica, a fim de obter a zeólita NaA a baixo custo e ao mesmo tempo um material que minimiza a poluição ambiental. A adsorção foi favorecida com a dosagem do adsorvente de 0.5 g L^{-1} e pH alcalino. O perfil cinético foi bem representado pelo modelo de pseudo-segunda ordem e o equilíbrio foi de acordo com o modelo de Sips. A capacidade máxima de adsorção foi de 4,67 mg.g⁻¹, comprovando que o adsorvente preparado usando metacaulim como fonte de sílica é promissor na adsorção do corante violeta cristal. Em resumo, o adsorvente sintetizado foi eficiente e de baixo custo, capaz de adsorver corantes catiônicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem todo o apoio do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, fundamental para a elaboração deste trabalho e a CAPES (Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

ACHIOU, B.; BEQQOUR, D.; ELOMARI, H.; BOUAZIZI, A.; OUAMMOU, M.; BOUHRIA, M.; AADDANE, A.; KHIAT, K.; ALAMI YOUNSSI, S. Preparation of inexpensive NaA zeolite membrane on pozzolan support at low temperature for dehydration of alcohol solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 4429–4437, 2018.

BICH, C.; AMBROISE, J.; PÉRA, J. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 44, p. 94–200 2009. BRIÃO, G. V.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L.; & DOTTO, G. L. Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthetized using chitin as template. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 508, p. 313–322, 2018.

EMAN A. ALABBAD. Efficacy assessment of natural zeolite containing wastewater on the adsorption behaviour of Direct Yellow 50 from; equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, p. 103041, 2021.

FOO, K.Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

JAWAD, A. H.; ABDULHAMEED, A. S.; ABDALLAH, R.; & YASEEN, Z. M. Zwitterion composite chitosan-epichlorohydrin/zeolite for adsorption of methylene blue and reactive red 120 dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 756-765, 2020. JUN, Y.; LEE, S.; LEE, K.; CHOI, M. Effects of secondary mesoporosity and zeolite

crystallinity on catalyst deactivation of ZSM–5 in propanal conversion. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 245, p. 16, 2017.

KHAN, M. I.; KHAN, H. U.; AZIZLI, K.; SUFIAN, S.; MAN, Z.; SIYAL, A. A.; MUHAMMAD, N.; FURM, R. The pyrolysis kinetics of the conversion of Malaysian kaolin

MUHAMMAD, N.; FURM, R. The pyrolysis kinetics of the conversion of Malaysian kaolin to metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 152-161, 2017.

KHAN, M. I.; KHAN, H. U.; AZIZLI, K.; SUFIAN, S.; MAN, Z.; SIYAL, A. A.; MUHAMMAD, N.; FURM, R. The pyrolysis kinetics of the conversion of Malaysian kaolin to metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 152-161, 2017.

KIWAAN, H. A.; MOHAMED, F. SH.; EL-GHAMAZ, N. A.; BESHRY, N. M.; EL-BINDARY, A. A. Experimental and electrical studies of Na-X zeolite for the adsorption of different dyes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 332, p. 115877, 2021.

LIM, WOO-RI.; LEE, CHANG-HAN.; EONG HAMM, SE-Y. Synthesis and characteristics of Na-A zeolite from natural kaolin in Korea. **Materials Chemistry and Physics**, v. 261, p. 124230, 2021.

LIU, Z., ZHU, X., LIANG, P., ZHANG, X., KIMURA, K., HUANG, X. Distinction between polymeric and ceramic membrane in AnMBR treating municipal wastewater: In terms of irremovable fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 588, p. 117229, 2019.

MAIA, A. Á. B.; DIAS, R. N.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Influence of an aging step on the synthesis of zeolite NaA from Brazilian Amazon kaolin waste. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 3, p. 2924-2929, 2019.

MUSTAPHA, S.; TIJANI, J. O.; NDAMITSO, M. M.; ABDULKAREEM, A. S.; SHUAIB, D. T.; MOHAMMED, A. K. Adsorptive removal of pollutants from industrial wastewater using mesoporous kaolin and kaolin/TiO₂ nanoadsorbents Environmental Nanotechnology. **Environmental Nanotechnology. Monitoring & Management,** v. 15, p. 100414, 2021.

PENG, S.; HAO, K.; HAN, F.; TANG, Z.; NIU, B.; ZHANG, X.; WANG, Z.; HONG, S. Enhanced removal of bisphenol-AF onto chitosan-modified zeolite by sodium cholate in aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 364–371, 2015.

PIRI, F.; MOLLAHOSSEINI, A.; KHADIR, A.; & MILANI HOSSEINI, M. Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 103338, 2019. TANG, J.; MU, B.; ZONG, L.; ZHENG, M.; WANG, A. From waste hot-pot oil as carbon precursor to development of recyclable attapulgite/carbon composites for wastewater treatment. **Journal of Environmental Sciences**, v. 75, p. 346-358, 2019.

TRAN, V. A.; KADAM, A. N.; & LEE, S -W. Adsorption-assisted photocatalytic degradation of methyl orange dye by zeolite-imidazole-framework-derived nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 835, p. 155414, 2020.

YILDIRIM, A.; BULUT, Y. Adsorption behaviors of malachite green by using crosslinked chitosan/polyacrylic acid/bentonite composites with different ratios.

Environmental Technology & Innovation, v. 17, p. 100560, 2020.

Recebido em: 12/03/2022 Aprovado em: 23/04/2022 Publicado em: 28/04/2022