

TRATAMENTO TÉRMICO DA ZEÓLITA NaA, VISANDO SUA REUTILIZAÇÃO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES

Antusia dos Santos Barbosa ¹
Antonielly dos Santos Barbosa ²
Juliana Araújo Marques França ³
Meiry Gláucia Freire Rodrigues ⁴

RESUMO

A preocupação com o meio ambiente é fundamental no mundo moderno, portanto os métodos de preservação ambiental nunca estiveram tão presentes no nosso dia a dia. Pesquisas na área de materiais vem, sendo desenvolvida para adsorção de poluentes químicos de natureza orgânica ou inorgânica, provenientes das indústrias em geral. As zeólitas, por suas propriedades químicas, físicas, físico-químicas e estruturais são materiais promissores que podem ser usadas para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes que possam colaborar com a manutenção e a sustentabilidade do planeta. Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais e metais alcalinos terrosos. A zeólita NaA é uma típica zeólita usada frequentemente nas indústrias de petróleo e química como catalisadores, trocador de íons ou peneira molecular. Normalmente essa zeólita é sintetizada em sua forma sódica. Sendo assim neste trabalho, propõe-se sintetizar a zeólita NaA e caracterizar, através da técnica de Difração de Raios-X (DRX), avaliando o desempenho do tratamento térmico em diferentes temperaturas (200, 300, 400, 500 e 600 °C), realizado na zeólita, visando sua regeneração em futuros processos de adsorção de corantes. Nosso trabalho fornece uma estratégia eficaz e eficiente para o tratamento térmico da zeólita NaA, podendo ser regeneradas para serem reutilizadas em processos de adsorção de corantes.

Palavras-chave: Zeólita NaA, Tratamento térmico, Efluentes, Regeneração.

¹ Pesquisadora do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, antusiasb@hotmail.com <mailto:coautor1@email.com>;

² Doutora do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, antoniellybarbosa@yahoo.com.br;

³ Doutoranda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina grande - UFCG, Julianamarquesquimica@gmail.com;

⁴ Professora orientadora: Doutora, Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, meiry.freire@eq.ufcg.edu.br.

INTRODUÇÃO

As técnicas de adsorção tornaram-se o método mais comum para eliminar uma grande variedade de contaminantes orgânicos das águas residuais (BENKHAYA et al., 2019). Os adsorventes industriais mais comuns são carvão ativado, sílica gel, zeólitas e argila, pois possuem altas áreas superficiais. Dentre estes, as zeólitas com características de alta área superficial, propriedade de troca iônica, seletividade de forma, rede de carga nativa, boa estabilidade térmica e química são candidatas promissoras para adsorção de poluentes (BENKHAYA et al., 2020; ELOMARI et al., 2022).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos porosos que apresenta estruturas formadas por SiO_4 e AlO_4 tetraedros ligados por átomos de oxigênio. Esta estrutura cristalina confere às zeólitas um tamanho de poro uniforme, com canais e cavidades ordenados, tornando as zeólitas diferentes de outros adsorventes microporosos (BELKHIRI et al., 2012; QIAN et al., 2022). Os tamanhos dos poros estão na faixa de alguns Å, permitindo que moléculas pequenas entrem na estrutura sólida e excluindo moléculas grandes (especialmente matéria orgânica natural), tornando assim as zeólitas adsorventes seletivos (JIANG et al., 2018, FU et al., 2021).

As zeólitas sintéticas têm despertado grande interesse entre os pesquisadores e cientistas devido à sua alta flexibilidade e boa adaptabilidade, oferecendo mais benefícios do que as zeólitas naturais. Por serem obtidos de forma sintética, elas possuem tamanhos de poros definidos e uniformes, sendo visadas em aplicações em adsorventes, catalisadores ou peneiras moleculares e catalisadores de refinarias de petróleo (MINACHEV & GARANIN 1966), removendo contaminantes radioativos (MALEKPOUR et al., 2008) e lavanderia (FRUIJTIER-PÖLLOTH 2009). Outras vantagens desse material seria sua elevada capacidade de troca iônica (AUERBACH et al., 2004; YILMAZ & MÜLLER 2009). Elas apresentam alta pureza, cristais bem desenvolvidos, uniformidade dos tamanhos das partículas, por essa razão são mais utilizadas comercialmente que as zeólitas naturais (BRECK 1984).

Existem vários tipos de zeólitas sendo sintetizadas e seu foco está em certas propriedades ou em suas aplicações no campo específico. A zeólita NaA tem sido estudada por muitos pesquisadores nos últimos anos devido à sua estrutura cristalina bem definida e suas propriedades para aplicações de adsorção (MADHU et al., 2022).

Esse material tem 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 (AMIN et al., 2010; PENG et al., 2015). A zeólita A possui morfologia cúbica bem característica e tem uma razão Si/Al mínima em relação a outras zeólitas.

Vários fatores influenciam nas propriedades características das zeólitas durante seu processo de síntese, desde o material de partida, fontes de alumínio, silício e cátions, até as condições do processo como temperatura, pressão, concentração, tempo e pH. Entretanto, mesmo após a síntese, é possível realizar um tratamento nas zeólitas, alterando-se sua composição química e, conseqüentemente, suas propriedades. Entre os principais processos citam-se, entre outros, os tratamentos térmicos e hidrotérmicos, troca iônica e a extração de alumínio (MAIA et al., 2008).

Após a exaustão do adsorvente, ele deve ser regenerado ou substituído para recuperar a capacidade de adsorção. A reativação térmica é comumente usada para regenerar adsorventes saturados, recuperando assim sua capacidade de adsorção (FU et al., 2021).

Este estudo, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na remoção de corantes, foi realizado para sintetizar e caracterizar a Zeólita NaA e avaliar o desempenho do tratamento térmico visando sua regeneração em futuros processos de adsorção de corantes.

METODOLOGIA

Este trabalho vem sendo desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

- Síntese da Zeólita NaA

A síntese da zeólita NaA foi realizada utilizando-se o método de síntese adotado pela IZA (International Zeolite Association).

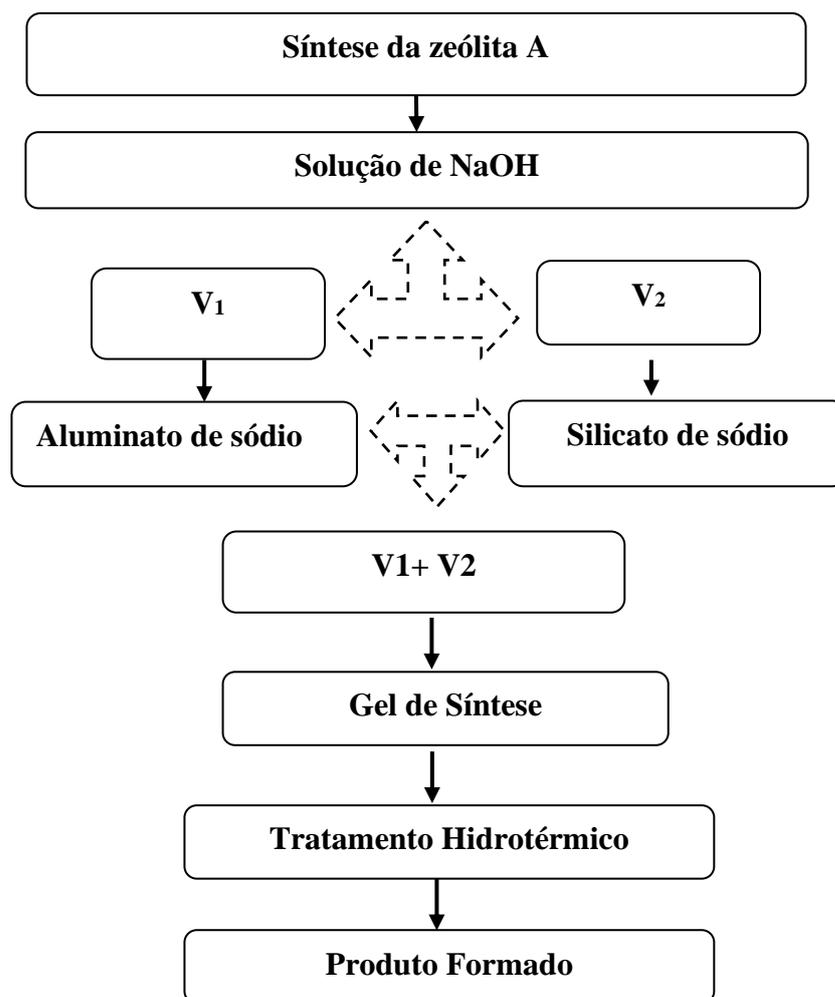
Inicialmente prepara-se uma solução de NaOH: 80 ml de água + 0,723 g de hidróxido de sódio, sendo misturada até que NaOH seja completamente dissolvido. A solução de hidróxido de sódio foi dividida em dois volumes iguais (V1 e V2) em frascos de polipropileno. Na primeira fração V1 foram adicionados 8,258 g 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 15,48 g de silicato de sódio, também misturado em frasco

fechado em um período de 10 minutos a 20 minutos. Após a homogeneização de ambas as frações, foi despejado rapidamente a solução de silicato de sódio 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. Os tempos de cristalização para formar a fase da zeólita A foram de 4 horas.

Finalizado o tratamento hidrotérmico, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. Posteriormente, o material obtido foi lavado com água destilada até atingir pH 9 e seco a uma temperatura de 60 °C por um período de 24 horas. Após esse processo a amostra obtida foi desagregada em um almofariz e passada em peneira ABNT no 200 (abertura de 0,074 mm) para posterior caracterização.

As etapas a serem seguidas na síntese da zeólita NaA estão apresentadas no diagrama da Figura 1.

Figura 1 - Obtenção da zeólita NaA.



CARACTERIZAÇÃO

Difração de Raios X (DRX)

A amostra foi passada em peneira ABNT n° 200 (0,074mm) e acondicionadas em porta amostra de Alumínio para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°; na faixa de 5° a 50°.

Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

A amostra foi passada em peneira ABNT N° 200 (0,074mm) e submetidas à análise química por fluorescência de raios X. O espectrômetro de fluorescência de raios-X determina semi quantitativamente, os elementos presentes em uma determinada amostra, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da Shimadzu. A geração de raios-X é feita por meio de um tubo com alvo de Rh.

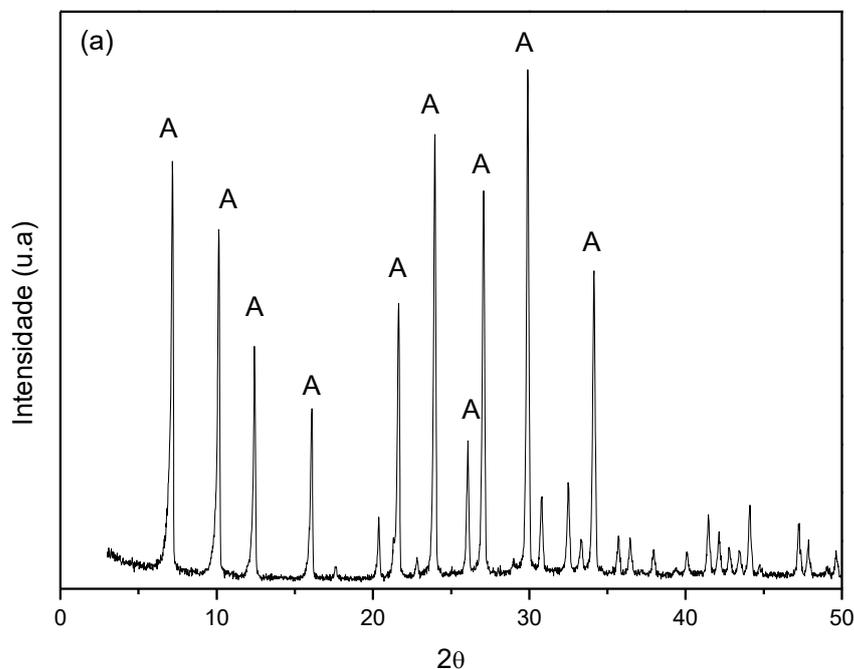
Estabilidade térmica da zeólita

Um estudo sobre a estabilidade térmica da zeólita NaA foi realizado, visando obter temperatura adequada para realização de futuro processo de regeneração da zeólita após processo de adsorção de corantes. Cerca de 2 g da zeólita foi pesada em balança analítica e colocadas em cadinhos de porcelana para serem submetidas a tratamentos térmicos a uma temperatura de 200, 300, 400, 500 e 600 °C, em forno mufla, com taxa de aquecimento de 5 °C/mim por 1 h. Posteriormente os cadinhos foram retirados da mufla e levados ao dessecador até equilíbrio térmico na temperatura ambiente. Estes materiais foram submetidos a caracterização por difração de raios X.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 estão apresentados os resultados das análises de difração de raios X, com varredura de 2θ de 3 a 50°, referente a zeólita NaA, obtidas pelo método de síntese hidrotérmica.

Figura 2 - Difratoograma da zeólita NaA, obtida através da síntese hidrotérmica.



Fonte: Os autores (2022)

A partir do difratograma apresentado na Figura 2, observa-se que o material obtido possui picos característicos da zeólita NaA, com picos correspondentes aos valores de 2θ 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 A sódica (NaA). O resultado obtido no difratograma está 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 (TREACY AND HIGGINS, 2001).

Através da Tabela 1 podemos observar as posições angulares (2θ) e distâncias interplanares $d(\text{Å})$ da zeólita NaA, obtida neste trabalho comparados as obtidas na literatura (TREACY E HIGGINS, 2001), pelo método de síntese hidrotérmica.

Tabela 1 - Comparação de picos de raios X entre a zeólita NaA e a obtida na literatura (TREACY E HIGGINS, 2001).

Picos	NaA (TREACY E HIGGINS, 2001)		Zeólita NaA	
	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
(200)	7,18	12,312	7,14	12,381
(220)	10,17	8,698	10,1	8,758
(222)	12,46	7,104	12,4	7,138
(420)	16,11	5,502	16,02	5,532
(442)	21,67	4,101	21,6	4,218
(622)	23,99	3,709	23,92	3,720
(640)	26,11	3,413	26,04	3,422
(642)	27,11	3,289	27,02	3,300
(644)	29,94	2,984	29,86	2,992
(664)	34,18	2,623	34,1	2,629

Fonte: Os autores (2022)

De acordo com a Tabela 1 é possível observar que a zeólita NaA obtida pelo método hidrotermico apresentou valores similares das posições angulares (2θ) e distâncias interplanares d (Å), quando comparados aos encontrados pela literatura, indicando a obtenção de tais materiais com características estruturais bem próximas. A formação destes materiais foram comprovadas por seus difratogramas de raios X apresentados na Figura 2 (TREACY E HIGGINS, 2001).

A Tabela 2 mostra os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume de cela unitária), obtidos por meio de difração de raios X, referente a zeólita NaA.

A partir dos dados da Tabela 2, é possível verificar que os parâmetros cristalográficos da zeólita NaA obtidas neste trabalho não apresentou modificações consideráveis quando comparado as amostra obtida por (TREACY E HIGGINS, 2001).

A zeólita NaA apresenta uma estrutura porosa cúbica. Esta simetria cúbica caracteriza-se por possuir os parâmetros de cela unitária $a = b = c$. Este fato é confirmado pelos resultados apresentados na Tabela 2, onde os valores para a zeólita NaA, são $a = b = c = 24,67$.

As diferenças entre os valores dos parâmetros cristalográficos apresentados por (TREACY E HIGGINS, 2001) e os apresentados neste trabalho são de 0,24 %, para o parâmetro $a = b = c$ para NaA. Este erro relativamente pequeno indica que os parâmetros da cela unitária para zeólita NaA, são praticamente similares aos apresentados na ficha padrão.

O valor do volume da cela unitária apresentados da Tabela 2 foi calculado a partir da Equação 1, que é específica para materiais com simetria cúbica:

$$V = a^3 \quad (\text{Eq. 1})$$

A diferença entre os valores dos volumes da cela unitária calculado neste trabalho com o obtido pela ficha padrão é de 0,80 % para NaA (convencional) e de 0,85 % para NaA (alternativa). Estes erros relativamente pequenos indicam que os valores dos volumes da cela unitária obtidos nas referidas amostras são praticamente similares aos apresentados na ficha padrão (TREACY E HIGGINS, 2001).

Tabela 2 - Resultado dos parâmetros cristalográficos obtidos por meio de difração de raios X da zeólita NaA.

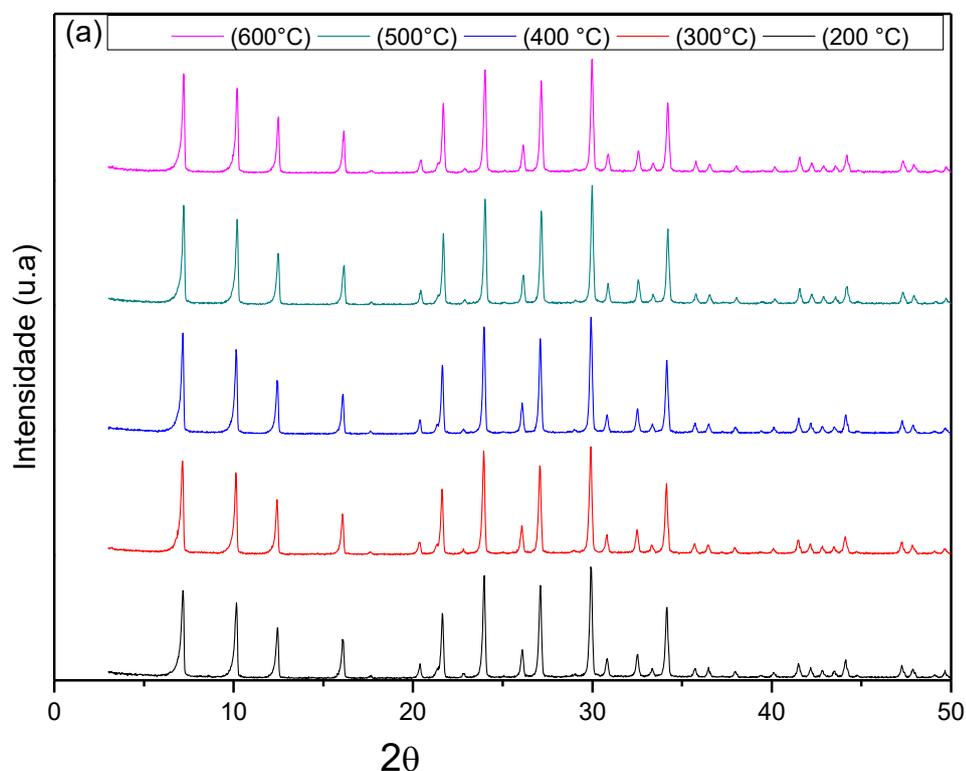
Amostras	Parâmetros de rede (nm)			Volume da cela unitária (nm) ³
	a	b	c	
NaA (TREACY E HIGGINS, 2001)	24,61	24,61	24,61	14905,098
NaA	24,676	24,676	24,676	15025,339

Fonte: Treacy e Higgins, 2001.

Com finalidade em descobrir qual a temperatura apropriada para realização da regeneração térmica na zeólita após processo de adsorção foi realizado um tratamento térmico com o objetivo de determinar a estabilidade termica da zeólita NaA. As temperaturas testadas foram: 200 °C, 300 °C, 400°C, 500°C e 600 °C por 1 h.

Os difratogramas da zeólita NaA após transformação térmica em diferentes temperaturas (200, 300, 400, 500 e 600 °C) são apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Difratoograma de raios X da zeólita NaA, após tratamentos térmicos.



Fonte: Os autores (2022)

Observa-se na Figura 3, que em todas as temperaturas utilizadas no tratamento térmico (200 a 600 °C), a zeólita NaA permaneceu como principal constituinte, sem a presença de fases secundárias. Em 200 °C a estrutura da zeólita inicia um processo de desordenamento com discreta diminuição da intensidade e alargamento dos seus picos em ambas as amostras. A partir de 300 °C, aparentemente, a estrutura volta a se ordenar, aumentando a intensidade de seus picos com o aumento da temperatura (MAIA et al., 2008).

De acordo com a literatura (MAHMODI et al., 2020), resultados satisfatórios são obtidos durante a regeneração térmica da zeólita no patamar de 600 °C. Diante do resultado obtido conclui-se que essa temperatura é adequada para realização de futuros processos de regeneração da zeólita após futuros processo de adsorção de corantes.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A zeólita NaA foi sintetizada com êxito. A temperatura de 600 °C é adequada para realização de futuros processos de regeneração da zeólita NaA após processo de adsorção com corantes, garantindo que nessa temperatura a estrutura da zeólita permanece inalterada, mantendo sua cristalinidade.

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.; YOUNSSI, S. A. 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.

AMIN, N.A.S.; AKHTAR, J.; RAI, H.K. Screening of combined zeolite-ozone system for phenol and COD removal. **Chem. Eng. J.** v. 158, p. 520–527, 2010.

AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K. (Eds.), *Handbook of Layered Materials*, CRC press, Marcel Dekker, New York (2004).

BELKHIRI, S.; GUERZA, M.; CHOUIKH, S.; BOUCHEFFA, Y.; MEKHALIF, Z.; DELHALLE, J.; COLELLA, C. Textural and structural effects of heat treatment and γ -irradiation on Cs-exchanged NaX zeolite, bentonite and their mixtures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 161, p. 115–122, 2012.

BENKHAYA, S.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M.; BENNAZHA, J.; YOUNSSI, S. A.; M'RABET, S.; EL HARFI, A. Preparation of low-cost composite membrane made of polysulfone/polyetherimide ultrafiltration layer and ceramic pozzolan support for dyes removal. **Materials Today Communications**, v. 19, p. 212–219, 2019.

BENKHAYA, S.; M'RABET, S.; HSISSOU, R.; EL HARFI, A. Synthesis of new low-cost organic ultrafiltration membrane made from Polysulfone/Polyetherimide blends and its application for soluble azoic dyes removal. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9 (3), p. 4763–4772, 2020.

BRECK, D.W., 1984. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. Krieger.

ELOMARI, H.; ACHIOU, B.; BEQQOUR, D.; KHALESS, K.; BENIAZZA, R.; OUAMMOU, M.; AADDANE, A.; ALAMI YOUNSSI, S.; BENHIDA, R. Preparation and characterization

of low-cost zirconia/clay membrane for removal of acid orange 74 dye. **Materials Today: Proceedings**, v. 51, p. 1948–1956, 2022.

FRUIJTIER-PÖLLOTH, C. The safety of synthetic zeolites used in detergents. *Arch. Toxicol.* v. 83, p. 23–35, 2009.

FU, M.; WANG, J.; HEIJMAN, B.; HOEK, J. P. V. DER. Removal of organic micropollutants by well-tailored granular zeolites and subsequent ozone-based regeneration. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, p. 102403, 2021.

JIANG, N.; SHANG, R.; HEIJMAN, S. GJ.; RIETVELD, L. C. High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review, **Water Res.** v. 144, p. 145–161, 2018.

MADHU, J.; RAMAKRISHNAN, V. M.; PALANICHAMY, P.; SANTHANAM, A.; NATARAJAN, M.; PONNAIAN, P.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A.; VELAUTHAPILLAI, D. Rubik's cube shaped organic template free hydrothermal synthesis and characterization of zeolite NaA for CO₂ adsorption. **Fuel**, v. 317, p. 123492, 2022.

MAHMUDI, G.; DANGWALA, S.; ZARRINTAJA, P.; ZHUB, M.; MAOB, Y.; MCLLROY, D. N.; SAEED, M. R.; VATANPOURE, V.; RAMSEYA, J. D. KIM, S-J. NaA zeolite-coated meshes with tunable hydrophilicity for oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 240, p. 116630, 2020.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; Thermal stability of the zeolite A synthesized after kaolin waste from Amazon region. **Cerâmica**, v. 54, p. 345-350, 2008.

MALEKPOUR, A.; MILLANI, M.R.; KHEIRKHAH, M. Synthesis and characterization of a NaA zeolite membrane and its applications for desalination of radioactive solutions. **Desalination**, v. 225, p. 199–208, 2008.

meshes with tunable hydrophilicity for oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 240, p. 116630, 2020.

MINACHEV, K. M., GARANIN, V. I., ISAKOV, Y. I. Application of synthetic zeolites (molecular sieves) to catalysis. **Russ. Chem. Rev.** v. 35, p. 903–917, 1966.

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. **Carbohydr. Polym.** V. 130, p. 364–371, 2015.

QIAN, L.; KOPINKE, F-D.; SCHERZER, T.; GRIEBEL, J.; GEORGI, A. Enhanced degradation of perfluorooctanoic acid by heat-activated persulfate in the presence of zeolites. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132500, 2022.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. 4^a ed. Amsterdã: Elsevier, 2001.

YILMAZ, B.; MÜLLER, U. Catalytic applications of zeolites in chemical industry. *Top. Catal.* V. 52, p. 888–895, 2009. D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. Krieger, 1984.