



Estudo da adsorção em zeólita NaY de microcontaminantes em meio aquoso

Study of adsorption on NaY zeolite of microcontaminants in aqueous media

Lucas Tottene Garcia¹, Ana Paula Pereira de Oliveira², Roberta Carolina Pelissari Rizzo
Domigues³, Fatima de Jesus Bassetti⁴, Lucila Adriani de Almeida Coral⁵

RESUMO

O diclofenaco de sódio (DCF) é um fármaco anti-inflamatório bastante consumido contra dores e inchaços. O azul de metileno (AM), por sua vez, é um corante orgânico, que também pode ser utilizado como medicamento. Entretanto, ambos são poluentes ambientais, e estudos visando a remoção desses contaminantes do meio aquoso têm sido cada vez mais relevantes. Este estudo objetivou avaliar a remoção de DCF e AM a partir da adsorção por zeólita NaY. Foram feitas algumas caracterizações do material e os ensaios foram realizados com soluções dos analitos a 10 mg L⁻¹ e dosagem de zeólita NaY igual a 1 g L⁻¹, ambos por tempo de contato de 24 horas e em cinco faixas de pH para o DCF. Os resultados indicaram que a zeólita NaY não se mostrou eficiente no processo de adsorção do DCF, pois não houve redução das concentrações após o processo adsorptivo e considera-se a possibilidade de um tratamento químico prévio da zeólita NaY. Porém, para o AM verificou-se elevada capacidade adsorptiva do material em testes preliminares e, portanto, foi possível fazer ensaios cinéticos para este analito, no qual foi encontrado um modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; aluminossilicato; corante; fármaco.

ABSTRACT

Diclofenac sodium (DCF) is an anti-inflammatory drug widely used for pain and swelling. In turn, Methylene blue (AM) is an organic dye that can also be used as a medicine. However, both are environmental pollutants, and studies to remove these contaminants from the aqueous environment have become increasingly relevant. This study aimed to evaluate the removal of DCF and AM from adsorption by Zeolite NaY. Some characterizations of the material were made, and the tests were carried out with analyte solutions at 10 mg L⁻¹ and zeolite NaY dosage equal to 1 g L⁻¹, both for a contact time of 24 hours and in five pH ranges for the DCF. The results indicated that the NaY zeolite was inefficient in the DCF adsorption process, as there was no reduction in concentrations after the adsorption process and the possibility of a prior chemical treatment of the NaY zeolite was considered. However, for AM, a high adsorption capacity of the material was verified in preliminary tests. Therefore, it was possible to carry out kinetic tests for this analyte, in which a pseudo-second-order kinetic model was found.

KEYWORDS: adsorption; aluminosilicate; dye; drug.

¹ Bolsista da Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: lucastottene@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4889418735915464>

² Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: anaoliveira.2001@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8520018194270081>.

³ Docente do Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: robertac@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7418360755556349>.

⁴ Docente do Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: bassetti@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2503217084973311>.

⁵ Docente do Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: lucilacoral@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0455559038548177>.



INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a demanda nos produtos potencialmente poluentes dos ambientes aquáticos cresceu e alguns deles não são retidos pelo tratamento de efluentes convencional. Um exemplo disso seriam fármacos como o diclofenaco de sódio, um anti-inflamatório que age contra diversas dores, sendo um contaminante emergente que está aumentando cada vez mais em ambientes aquáticos. Por causa disso podem ser uma ameaça aos seres humanos a longo prazo (HOSSEINPOUR *et al.*, 2023).

Outro exemplo são os contaminantes têxteis, porém estes são facilmente identificados na água pela sua coloração, como o azul de metileno (FURMANSKI *et al.*, 2015). O azul de metileno, embora não seja extremamente perigoso, pode ser bem nocivo para a saúde humana, podendo causar complicações na respiração e nos sistemas digestório e urinário, além de poder causar fortes dores de cabeça (GHOSH *et al.*, 2002). Esse composto também pode inibir a atividade de seres fotossintetizantes do meio aquático e o nível de oxigênio dissolvido da coluna de água (MEILI *et al.*, 2019).

Métodos tradicionais de tratamento de água não se mostram tão eficazes para a remoção de fármacos e nem alguns novos métodos estudados também não são eficazes ou podem até mesmo gerar alguns subprodutos tóxicos para os seres humanos e para o ambiente, a adsorção tem se mostrado um processo de tratamento interessante quando se considera a remoção de microcontaminantes do meio aquoso (HOSSEINPOUR *et al.*, 2023).

Um adsorvente que tem sido utilizado é a zeólita, devido à sua elevada área superficial e grande capacidade catiônica (GARCIA *et al.*, 2019). A zeólita é um mineral aluminossilicato de origem vulcânica, que apresenta grande área superficial e boa capacidade catiônica, além de ser muito eficiente para a adsorção de poluentes, principalmente fármacos. A zeólita é bastante utilizada para estudos de adsorção em tratamento de água, apresentando diâmetro médio dos poros da ordem de 10^{-8} metros (HOSSEINPOUR *et al.*, 2023).

Este estudo teve como objetivo avaliar a capacidade adsorptiva da zeólita faujasita NaY na adsorção do diclofenaco de sódio e azul de metileno em solução aquosa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados ensaios de adsorção com a zeólita faujasita NaY, azul de metileno e diclofenaco de sódio (DCF) comerciais. Os ensaios experimentais com o DCF foram realizados com a zeólita NaY em tamanho inferior a $425 \mu\text{m}$ ($\sim 40 \text{ mesh}$). Já para os ensaios com o azul de metileno, o material passou por um processo de peneiramento, tendo-se utilizado o adsorvente com $125 \mu\text{m}$ (120 mesh).

CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Na caracterização da zeólita NaY de tamanho inferior a $425 \mu\text{m}$ foram avaliados o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), análise de adsorção/dessorção de N_2 e análise de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrometria de Dispersão de Energia (MEV-EDS).

O pH_{PCZ} foi determinado em água destilada nas faixas de pH de 1 a 12, com ajuste de pH utilizando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) ($0,01$ a 1 mol L^{-1}). Foram utilizados 50 mg do adsorvente em 100 mL de água, e as amostras permaneceram sob agitação constante a 160 rpm em agitador orbital temporizado (Tecnal[®]/TE-4200) por 24



horas em temperatura de aproximadamente 25 ± 2 °C (GIACOMNI *et al.*, 2017; CHAHM *et al.*, 2019). A concentração residual para ambos contaminantes foi determinada via leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-Vis, a partir de curvas de calibração. Para o DCF foi utilizada comprimento de onda de 279 nm ($R^2 = 0,99985$) e para o azul de metileno, a absorbância foi determinada a partir do comprimento de onda de 664 nm ($R^2 = 0,99729$).

TESTES DE ADSORÇÃO DO DCF E DO AZUL DE METILENO EM ZEÓLITA NaY

Os testes de adsorção do DCF foram realizados em concentração inicial do analito igual a 10 mg L^{-1} e dosagem de 1 g L^{-1} de zeólita NaY com granulometria de $425 \mu\text{m}$. Primeiramente, foram feitos os ajustes de pH da solução de DCF, que variou de 4 a 12 (4, 6, 7,8, 10 e 12) (HOSSEINOUR *et al.*, 2023). Após, as soluções foram separadas em triplicatas de 25 mL e foram adicionados 25 mg (correspondendo a 1 g L^{-1}) da zeólita NaY a cada Erlenmeyer. As amostras permaneceram sob agitação em agitador orbital temporizado por 24 horas a 160 rpm, sendo posteriormente retiradas e centrifugadas a 4000 rpm por 15 minutos, objetivando a separação do NaY da solução para evitar alterações nas leituras de absorbância.

Assim como ocorreu com os testes com DCF, a concentração do azul de metileno foi igual a 10 mg L^{-1} com dosagem de 1 g L^{-1} de zeólita NaY, porém com granulometrias de 125 e $150 \mu\text{m}$; foram testadas duas granulometrias para verificar qual tinha maior adsorção. Não foram feitos ajustes de pH neste ensaio e foi registrado um pH de 6,3 da água ultrapura. As amostras permaneceram sob agitação por 24 horas, centrifugadas com a determinação da concentração residual. Após os testes de adsorção, foram feitos ensaios de cinética, mantendo-se a concentração e a dosagem de zeólita NaY. Mantendo-se os parâmetros dos anteriores, foram recolhidas amostras nos tempos 15 min, 30 min, 1h, 2h, 4h, 8h, 18h e 24h, de forma a avaliar o comportamento de adsorção do analito ao longo do tempo de contato. Foram realizados os ajustes nos dados cinéticos pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme equações apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Equações dos modelos cinéticos

Modelo cinético	Equação	Equação linearizada
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{K_1 \cdot t})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = [q_e^2 \cdot K_2 \cdot t] / [1 + (q_e \cdot K_2 \cdot t)]$	$t/q_t = [1 / (K_2 \cdot q_e^2)] + t/q_e$

Nota: t = tempo (min); q_t = capacidade de adsorção em um determinado tempo (mg/g); q_e = capacidade de adsorção em um determinado tempo (mg/g); K_1 = constante de adsorção de pseudo-primeira ordem; e K_2 = constante de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A partir da caracterização do material adsorvente, verificou-se que a zeólita NaY utilizada apresentou valor de pH_{Pcz} igual a 7,3.

Em relação a caracterização da área superficial da zeólita, conforme apresentado na Tabela 1, o material adsorvente apresenta área superficial igual a $492,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo



praticamente toda a área atribuída aos microporos no material ($477,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O diâmetro médio de poro foi igual a 22,2 angstroms.

Tabela 1 – Análise de adsorção/dessorção de N_2 da zeólita NaY comercial.

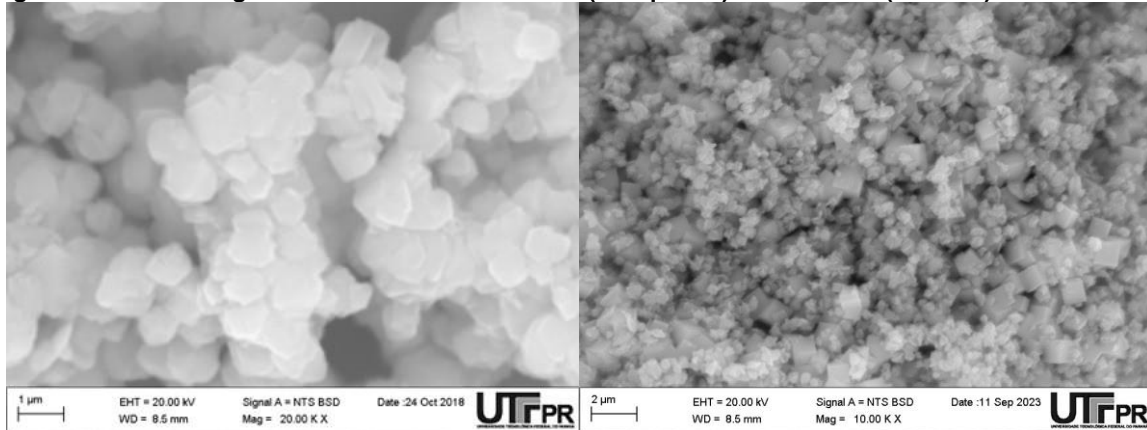
S_g ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_E ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_M ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_M ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_T ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	D_m (Å)
492,2	15,27	477,00	0,24630	0,2731	22,2

S_g = área superficial específica; S_E = área superficial externa; S_M = área superficial de microporos; V_M = volume de microporos, V_T = volume total de poros, e; D_m = diâmetro médio.

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Na Figura 1 pode-se observar as fotomicrografias obtidas a partir da análise de MEV, onde nota-se a formação de prismas hexagonais, que é característica de material zeolítico. Na Tabela 2 são apresentados os resultados da análise de EDS. A razão Si/Al da zeólita Faujasita (FAU) Y pode variar na faixa de 1,5 a 3,0, enquanto a zeólita X, 1,0 a 1,5 (WANG, 2013). A zeólita deste estudo apresentou um valor superior a 3,0, porém deve-se ressaltar que a análise de EDS é considerada uma análise semiquantitativa, pelo fato de ser pontual, representando uma suposição da quantidade dos elementos presentes nas amostras.

Figura 1 – Fotomicrografia de Varredura em 20000x (à esquerda) e em 10000x (à direita) da zeólita NaY.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Tabela 2 – Média dos valores de composição mássica em diferentes pontos das amostras pela análise do EDS das zeólitas NaY.

	O/ %	Na/ %	Al/ %	Si/ %	Si/Al
Amostra	60,90	7,52	6,64	23,45	3,53

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

TESTES DE ADSORÇÃO DO DCF E AZUL DE METILENO EM ZEÓLITA NaY E CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM ZEÓLITA NaY

Os ensaios de adsorção realizados em várias faixas de pH demonstraram que não houve remoção do diclofenaco de sódio pela zeólita NaY em todos os valores de pH testados. Estudo realizado por Hosseinpour *et al.* (2023), utilizando o mesmo material adsorvente em dosagem igual a $0,2 \text{ g L}^{-1}$ em solução de DFC a 20 mg L^{-1} , demonstrou

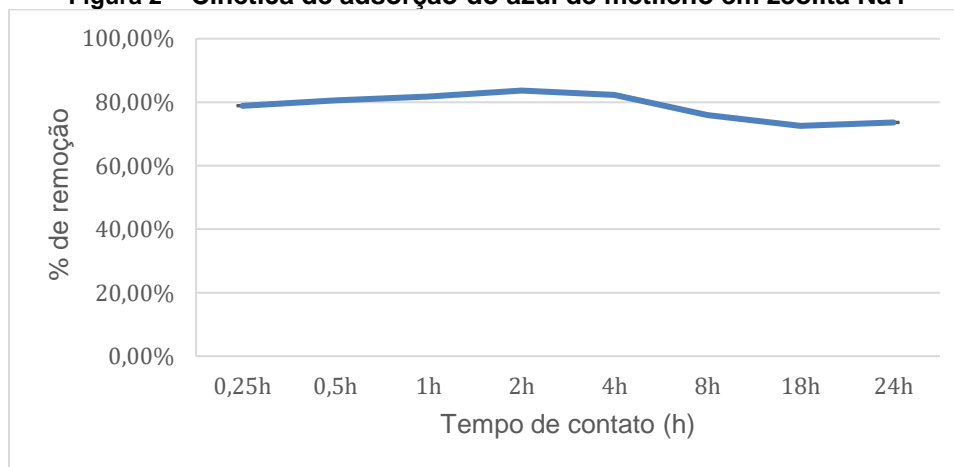


capacidade adsorptiva do material igual a $23,07 \text{ mg g}^{-1}$, considerada baixa pelos autores. Para a melhoria da eficiência, os autores realizaram ativações químicas do material com hidróxido de sódio e ácidos clorídrico e sulfúrico, tendo-se obtido uma melhoria da capacidade adsorptiva para o tratamento com ácido sulfúrico ($69,23 \text{ mg g}^{-1}$). Considerando os resultados obtidos, acredita-se ser importante avaliar igualmente para o material utilizado no presente estudo, o tratamento químico.

Tremea *et al.* (2021), avaliando a remoção de DFC por adsorção em carvão de eucalipto, obtiveram máxima capacidade de adsorção igual a $42,08 \text{ mg g}^{-1}$ em 6 horas de tempo de contato e pH próximo ao pH_{PCZ} do material (7,98).

Diferente dos resultados de adsorção do diclofenaco de sódio, verificou-se elevada adsorção do azul de metileno (10 mg L^{-1}) pela zeólita NaY nas condições avaliadas. Foram testadas duas granulometrias (125 e $150 \mu\text{m}$) em tempos de 24 horas; a primeira apresentou 67,96% de adsorção e a segunda 71,83%. Na Figura 2 pode-se observar o comportamento de adsorção do azul de metileno em zeólita NaY, com margens de erro inferiores a 0,5%. Nesse ensaio, utilizou-se apenas a granulometria de $125 \mu\text{m}$. Com esta análise, conclui-se que o modelo cinético que se encaixa é o de pseudo-segunda ordem não linearizada de acordo com as equações apresentadas no Quadro 1. O tempo de equilíbrio encontrado foi de 24 horas e a capacidade adsorptiva igual a $7,32 \text{ mg g}^{-1}$.

Figura 2 – Cinética de adsorção do azul de metileno em zeólita NaY



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

CONCLUSÃO

Considerando a ineficiência da adsorção do diclofenaco de sódio em zeólita NaY, sugere-se a possibilidade de um tratamento químico da zeólita NaY para a realização de novos estudos. Isso poderia modificar suas propriedades superficiais e aumentar sua capacidade adsorptiva, além de abrir possibilidade de ensaios cinéticos para o diclofenaco de sódio. Diferente com o azul de metileno, houve êxito no processo adsorptivo, indicando que o material adsorvente apresenta potencial para a remoção desse contaminante.



Agradecimentos

À Fundação Araucária e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas. Ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR Campus Curitiba, e ao Laboratório de Mineralogia do Solo da Universidade Federal do Paraná (UFPR) pelas análises.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

CHAHM, T. *et al.* Use of chemically activated termite feces a low-cost adsorbent for the adsorption of norfloxacin from aqueous solution. **Water Science and Technology**, v. 79, n. 2, 291-301, 2019.

FURMANSKI, L.M. *et al.* Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 4. 2015.

GARCIA; J. J. M. *et al.* Adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution using plasma-activated natural zeolites. *Results in Physics*, v. 15, p. 102629, 2019.

GHOSH, D. *et al.* Adsorção de azul de metileno em caulinita. **Ciência Aplicada da Argila**, v. 20, p. 295-300. 2002.

GIACOMNI, F. *et al.* Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Química Nova**, v. 22, E11827, 2017.

HOSSEINPOUR; E. *et al.* Evaluation of alkaline and acidic modification of NaY zeolite for enhancing adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution. **Surfaces and Interfaces**, v. 39, p. 102917, 2023.

MEILI, L. *et al.* Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 141, p. 60-71. 2019.

TREMEA; R. *et al.* Influence of important parameters on the adsorption of diclofenac sodium by an environmentally friendly eucalyptus wood biochar and optimization using response surface methodology. **Desalination and Water Treatment**, v. 230, p. 384-399, 2021.

WANG, Z. *et al.* NaY zeolite membranes with high performance prepared by a variable-temperature synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 182, p. 250-258, 2013.