

SÍNTESE DE ZEÓLITA 4A PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAL ADSORVENTE DE METAIS PESADOS PRESENTES EM DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

C. R. Melo¹; N. C. Kuhnen²; H. G. Riella²; E. Mendes³; M. R. Rocha³; A. R. Melo¹; E. Angioletto³

¹Faculdade Satc; ²Universidade Federal de Santa Catarina, ³Universidade do Extremo Sul Catarinense.

Rua Domênico Sônego, 220, CEP 88804-050, Criciúma, SC, Brasil,
resmini1@yahoo.com.br

RESUMO

Foi utilizado resíduo do processo de polpamento de papel branco como matéria-prima para síntese de zeólita tipo 4A, pois este resíduo apresenta em sua composição aproximadamente 45% de caulim. Assim, foi desenvolvida uma rota tecnicamente eficaz para síntese de zeólitas, por meio de reação hidrotermal. Esta zeólita sintetizada foi utilizada como material adsorvente de metais pesados de uma Drenagem Ácida de Mina (DAM). Esta DAM foi coletada de uma surgência ácida de uma mina desativada localizada no sul do Estado de Santa Catarina. Foram realizados ensaios de adsorção com diferentes massas de zeólita para volumes fixos de DAM. Foi estudada a cinética de adsorção de íons de Ferro (Fe^{+3}) e Manganês (Mn^{+2}) presentes neste efluente. Os resultados foram promissores.

Palavras-chave: Resíduo, Zeólita, Drenagem ácida de mina.

INTRODUÇÃO

Com a crescente produção de papel e busca na melhoria da qualidade dos produtos, este setor vem gerando diariamente grandes quantidades de resíduos que se tornaram uma preocupação ambiental e econômica. Diante deste quadro, várias alternativas de reaproveitamento integral ou parcial destes resíduos vêm sendo

estudadas visando à redução do impacto causado por eles. Uma das alternativas estudadas é a utilização do caulim presente nestes resíduos como fonte de metacaulim para a produção de zeólitas. Assim, além de diminuir o impacto ambiental que este resíduo causa ao meio ambiente quando descartado de forma imprópria, agrega-se valor econômico a este resíduo por meio da produção de zeólitas. Estes materiais possuem diversas aplicações industriais, inclusive aplicações na própria área de gestão ambiental. A obtenção de zeólitas utilizando resíduos de processos industriais é uma possibilidade já comprovada⁽¹⁾, não somente de resíduos provenientes de indústrias de celulose, mas também de diferentes indústrias⁽²⁻⁴⁾.

Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos, estruturados em redes tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 , que normalmente são de SiO_4 ou AlO_4 unidos nos vértices através de átomos de oxigênio. Em alguns casos outros átomos podem estar envolvidos nas estruturas TO_4 , tais como o B, Ga, Be, etc.⁽⁵⁾.

O arranjo estrutural das zeólitas apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como, por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O ⁽⁵⁾. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa.

Drenagem Ácida de Minas (DAM)

A mineração de carvão pode alterar significativamente a paisagem e o ecossistema, tanto em suas proximidades como também a quilômetros de distância.

A lavra e o beneficiamento resultam em drenagens ácidas que poluem os rios, fazendo com que os recursos hídricos sofram durante todo o processo. Além de todos esses efeitos adversos, a extração de carvão pode afetar muitos aspectos do ciclo hidrológico no que concerne à quantidade e à disponibilidade de água.

Os principais minerais presentes no carvão capazes de produzir a DAM são a pirita e a marcassita⁽⁶⁾. Os efluentes de DAM são geralmente caracterizados pelo baixo pH, elevada acidez e por conter metais e sulfatos. Quando não controlada, a DAM pode fluir até os corpos d'água adjacentes, causando mudanças substanciais no ecossistema aquático, constituindo-se em uma fonte difusa de poluição.

Em função de todo o impacto ambiental causado pela DAM, existe hoje uma urgente necessidade de adequar tecnologias para amenizar e mesmo extinguir esse passivo ambiental dentro de um marco de desenvolvimento sustentável. Uma das alternativas é a utilização de zeólitas tipo 4A, sintetizadas a partir de resíduo do processo de polpamento de papel branco, para utilização como material adsorvente de metal pesado presente na DAM de Santa Catarina.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material

A matéria-prima utilizada como material de partida para síntese de zeólita foi o resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco, oriundo das indústrias de Papel e Celulose do meio-oeste do Estado de Santa Catarina. Este resíduo é constituído essencialmente de CaCO_3 , caulim e celulose. Antes de sua utilização, o resíduo foi moído em moinho periquito.

Métodos

Calcinação do resíduo

Esta etapa visa à retirada de toda a matéria orgânica presente no resíduo como também a transformação do caulim em metacaulim. A escolha da temperatura de calcinação foi realizada a partir da análise Termogravimétrica do resíduo. Sendo assim, o resíduo foi calcinado a 650 °C por 2 horas, em mufla, com circulação de ar.

Purificação do resíduo calcinado

Após a calcinação do resíduo, a etapa posterior é a retirada do CaCO_3 presente no material⁽⁷⁾, obtendo-se assim somente metacaulim. Esta etapa que foi nomeada como purificação, consiste na solubilização do CaCO_3 presente no resíduo calcinado com solução de Ácido Clorídrico (HCl) na concentração de 1,8 mol/L, resultando na formação de Cloreto de Cálcio (CaCl_2), Dióxido de Carbono (CO_2) e água (H_2O). Esta solubilização é realizada à 50 °C, por 1 hora, sob agitação mecânica. Após o tempo de purificação, nas condições descritas, o material é filtrado à vácuo, em seguida lavado com água à mesma temperatura de purificação, e filtrado novamente. O material remanescente é levado à estufa para secagem, a 100 °C por 24 horas⁽⁸⁾.

Síntese de zeólita tipo 4A a partir de metacaulim

A reação hidrotermal para síntese de zeólita 4A aconteceu da seguinte maneira, o metacaulim foi misturado com uma solução de NaOH na concentração 3,8 mol/L. A proporção de metacaulim/NaOH foi de 1,88 (massa/massa). Depois de misturados os reagentes, a reação aconteceu sob agitação mecânica e aquecimento em chapa de aquecimento, a 85 °C, por 2,5 h. Depois a solução foi deixada em repouso por 16 h, para envelhecimento, à temperatura ambiente. Estes valores foram determinados baseados na literatura pertinente ao assunto^(1,8). Após a mistura foi filtrada, lavada com água à temperatura igual à temperatura da reação hidrotermal, e filtrada novamente. Assim, obteve-se a zeólita 4A a partir de resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco.

Técnicas utilizadas na caracterização do resíduo, do metacaulim e da zeólita sintetizada

As técnicas utilizadas na caracterização do resíduo, do metacaulim e da zeólita foram Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA).

As FRX foram realizadas em um equipamento modelo PW 2400 marca PHILIPS. As DRX em um equipamento modelo Shimadzu XRD-6000 utilizando tubo de cobre com 30 mA de corrente e 30 KVolts de ddp, identificou-se as fases por comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). As MEV em um equipamento modelo PHILIPS XL30, para melhor resolução utilizou-se uma energia de 20,00 kev. A TGA foi realizada em um equipamento modelo Q500, da TA Instrument. Foi utilizado atmosfera de ar e a razão de aquecimento foi de 10°C/min.

Aplicação da zeólita sintetizada como material adsorvente

Nesta etapa do presente trabalho objetivou-se o tratamento da DAM pela remoção da maior quantidade possível de íons de ferro (Fe^{+3}) e manganês (Mn^{+2}) com a utilização da zeólita 4A sintetizada.

A DAM para os ensaios de adsorção foi coletada de uma “boca de ventilação” de uma mina desativada na região carbonífera da cidade de Criciúma-SC. Os testes de adsorção foram feitos em batelada, com quantidades diferentes de zeólitas (2, 5, 10, 15 e 20 g) para uma mesma quantidade de DAM, de 1 L. As misturas foram

agitadas em agitador magnético, a temperatura ambiente (23 °C). Nos tempos de adsorção estipulados para o estudo (1, 3, 15, 25, 40, 60, 180 e 360 min), alíquotas das misturas foram retiradas e encaminhadas à análise, para quantificar os íons de ferro e manganês presentes. A concentração final dos íons na fase líquida foi determinada usando Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), em um equipamento modelo AA240FS, marca Varian.

Isotermas de adsorção

Com os dados de concentração na fase líquida dos metais, obtidos pela EAA, foram construídos os gráficos de tempo *versus* concentração do metal na fase líquida para os dados experimentais para posteriormente construir as curvas pelo modelo de Isoterma de Langmuir para obtenção dos parâmetros cinéticos de adsorção para o Fe⁺³ e Mn⁺². A equação (A) apresenta a fórmula que foi linearizada para a obtenção da curva de equilíbrio para a adsorção dos íons de manganês:

$$q = (q_e \cdot K \cdot C_e) / (1 + K \cdot C_e) \quad (A)$$

Onde q é a concentração de metal adsorvido por massa de zeólita (mg/g_{zeólita}), q_e é a concentração de equilíbrio (mg/g_{zeólita}), K a constante cinética de Langmuir (g_{zeólita}/mg.min) e C_e a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg/L). A constante k_2 expressa a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise das etapas de processamento até síntese da zeólita 4A

Na Tabela 1 verificam-se as análises químicas realizadas por FRX do resíduo antes da calcinação, após a calcinação, após a purificação e da zeólita 4A sintetizada. A análise química confirma que os principais óxidos presentes no resíduo são alumina, sílica e cálcio. A alumina e a sílica correspondem ao caulim, e o cálcio corresponde ao CaCO₃. Outros elementos estão presentes em quantidades menores, o que não interfere significativamente para a síntese de zeólitas. O valor alto de Perda ao Fogo do resíduo antes da calcinação refere-se à matéria orgânica presente.

As quantidades de alumina e de sílica aumentam gradativamente conforme as etapas do processo vão sendo realizadas. Após a calcinação, essas quantidades aumentam devido à queima da celulose. E aumentam mais ainda quando comparada à análise química do material calcinado, pois se tem a perda do CaCO_3 presente na amostra pois o mesmo foi solubilizado pelo $\text{HCl}_{(aq)}$. Assim, por meio da purificação, têm-se como amostra final somente metacaulim e alguns traços de outros elementos. A razão Si/Al do resíduo após purificação é de 1,23, sendo um valor propício para a síntese de zeólitas de baixa sílica, como é o caso da zeólita 4A. E como se tem uma quantidade bastante considerável de silicato e de aluminato no metacaulim, não é necessária a utilização de outra fonte dessas substâncias.

Tabela 1 – Análises Químicas por FRX.

Elemento/ Composição	Quantidade (%)			
	Resíduo antes da calcinação	Resíduo após calcinação	Resíduo após purificação	Zeólita 4A sintetizada
Al_2O_3	8,49	23,31	38,64	26,63
CaO	28,25	42,98	8,17	3,05
Fe_2O_3	0,26	0,43	1,55	1,19
K_2O	0,11	0,19	0,23	0,32
MgO	0,72	1,09	1,50	1,18
MnO	< 0,01	< 0,01	< 0,05	0,01
Na_2O	0,03	0,08	0,08	16,84
P_2O_5	0,10	0,15	0,49	0,20
SiO_2	11,51	28,16	47,53	38,90
TiO_2	0,36	0,50	1,29	1,47
SrO	< 0,1	0,07	< 0,1	26,63
ZnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3,05
Perda ao Fogo	49,87	3,02	0,50	1,19

Fonte: Autores.

Para determinar qual a melhor temperatura para se calcinar o resíduo para que somente se tenha a perda de matéria orgânica e não a transformação de CaCO_3 em CaO, foi realizada uma análise térmica (TGA) do resíduo (Figura 1). Além da perda

da matéria orgânica, tem-se como objetivo determinar a melhor temperatura onde se tem a transformação de caulim em metacaulim.

Conforme a Figura 1, o evento “1” caracteriza-se pela perda de água, totalizando 1,897 % em massa de água presente no resíduo. No evento “2” ocorre a oxidação da celulose, correspondente a 18,92 % em massa. O evento “3” assinala a desidroxilação do caulim, transformando o caulim em metacaulim; correspondendo a uma diminuição de massa de 8,821 %. O evento “4” a decomposição do CaCO_3 em CaO e CO_2 , totalizando uma perda mássica de 21,02 %.

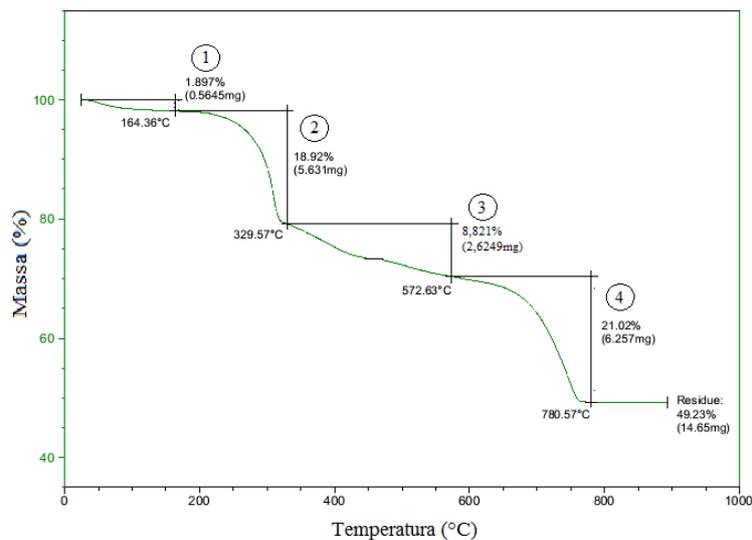


Figura 1 - Análise Térmica (TGA) do resíduo do processo de polpamento de papel branco. Fonte: Autores.

Avaliando o resultado da análise térmica do resíduo, chegou-se ao valor de temperatura de calcinação necessária para ter-se somente metacaulim e CaCO_3 como produtos da calcinação, que é de 650 °C. Assim, tem-se que o produto resultante da etapa de calcinação é o CaCO_3 (47,77% em massa) e o metacaulim (52,23% em massa) proveniente da desidroxilação do caulim.

Realizou-se DRX do resíduo, antes e após a calcinação, como pode ser visto na Figura 2. Na DRX do resíduo observa-se a presença das seguintes fases: calcita (CaCO_3), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e celulose. Pode ser visualizado que após a calcinação o material cristalino presente é o CaCO_3 .

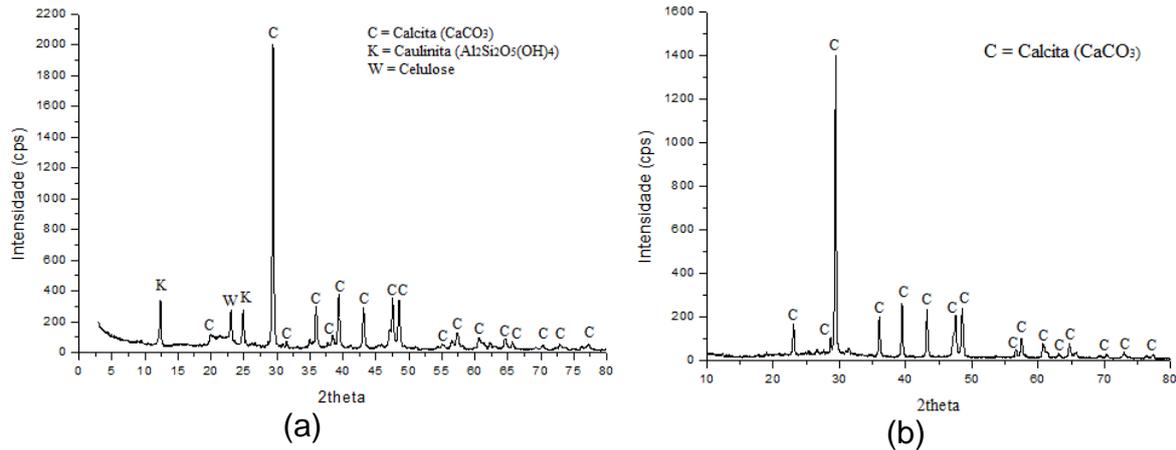


Figura 2 - Difração de Raios-X do resíduo do processo de polpamento de papel branco, antes (a) e após (b) a calcinação. Fonte: Autores.

Após a calcinação, seguido da purificação, foi realizada a síntese da zeólita e o DRX da mesma se apresenta na Figura 3. A única fase presente é de zeólita 4A, o Card é o de número 39-0222 (*Sodium Aluminum Silicate Hydrate*), e sua fórmula molecular é $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$, característico de zeólita 4A, cujo cátion de troca é o Na^+ .

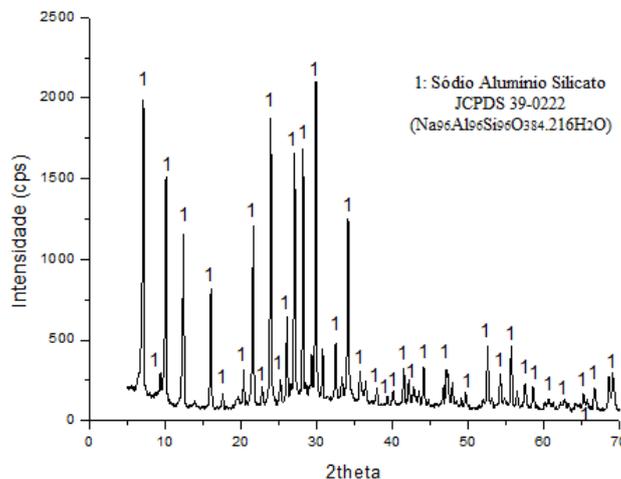


Figura 3 - Difração de Raios-X da zeólita sintetizada. Fonte: Autores.

Realizou-se ainda a análise de MEV da zeólita sintetizada (Figura 4). Observa-se que a zeólita 4A sintetizada apresenta morfologia cúbica típica de zeólitas do tipo A. Sua célula unitária é do tipo cúbica de corpo simples.

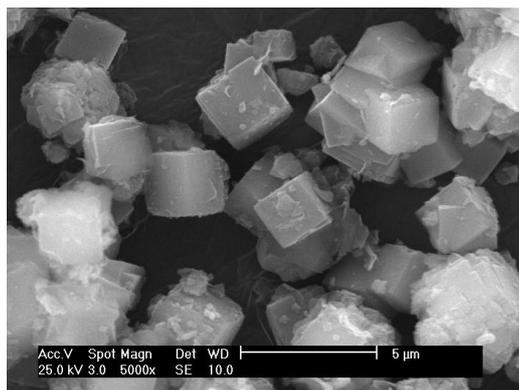


Figura 4 - Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita 4A sintetizada. Fonte: Autores.

Aplicação da zeólita sintetizada

Os resultados dos ensaios de adsorção realizados com a zeólita 4A sintetizada utilizada para adsorver íons de Fe^{+3} e Mn^{+2} mostram que o processo de adsorção é heterogêneo, com uma taxa de adsorção inicial rápida nos primeiros 50 minutos, seguida por uma taxa mais lenta. Esta taxa inicial de alta adsorção corresponde à troca iônica em microporos na superfície das zeólitas⁽¹⁴⁾. Observou-se que um aumento na dosagem de material adsorvente resulta em aumento na taxa de captação de metal pesado, devido à presença de maior quantidade de locais para ocorrer a adsorção.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção foi construída a Isoterma de Langmuir para o manganês. Foram construídas as curvas (Figura 5) de tempo *versus* concentração do ferro e do manganês na fase líquida, para todas as massas de adsorvente, para se determinar qual o valor das concentrações de equilíbrio para cada massa. Porém, pode-se perceber que para o Fe^{+3} a concentração de equilíbrio (C_e) é a mesma para todas as massas de zeólita utilizada. Assim é possível perceber que o aumento da massa de adsorvente garantiu vantagem cinética, mas não vantagem de equilíbrio, pois as C_e para as diferentes massas praticamente possuem o mesmo valor para o ferro. Assim, não é possível obter a curva de equilíbrio para a adsorção de ferro.

Percebe-se que os íons Fe^{+3} tem uma maior taxa de adsorção inicial que os íons Mn^{+2} . A literatura reporta casos em que esta mesma ordem de seletividade é atingida⁽¹⁵⁾.

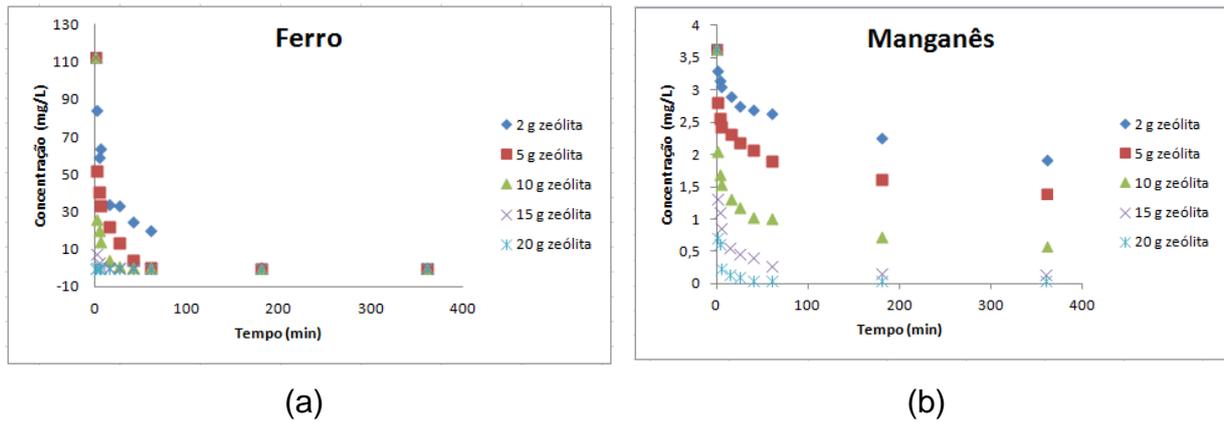


Figura 5 – Curva de tempo *versus* concentração para adsorção (a) dos íons Fe^{+3} e (b) dos íons Mn^{+2} . Fonte: Autores.

Para o caso da adsorção do manganês, através do gráfico (Figura 5(b)) pode-se visualizar que as C_e para as diferentes massas de zeólitas utilizadas nos ensaios de adsorção têm valores diferentes. Assim, é possível construir a curva de equilíbrio para o manganês, pois tem-se os valores de q_e , que são as quantidades máximas de íons de manganês possível de ser adsorvido por grama de zeólita, para as diferentes massas de zeólitas utilizadas. Para isso, é necessário achar os parâmetros de equilíbrio da Isoterma de Langmuir, por meio da linearização de Lineweaver-Burk, conforme a equação (B):

$$1/q = (1/q_e \cdot K \cdot C_e) + (1/q_e) \quad (\text{B})$$

Traçando $1/C_e$ *versus* $1/q_e$ obtém-se a equação linear da melhor reta, conforme Figura 6 (a). Assim, os parâmetros de equilíbrio da Isoterma de Langmuir são $q_e = 0,315$ mg/L e $K = 24,46$ L/mg.

A Figura 6(b) apresenta a Isoterma de Langmuir para a adsorção do Mn^{+2} em todas as massas de zeólitas utilizadas no estudo. Os dados obtidos mostram que se obteve um bom ajuste da curva aos resultados experimentais.

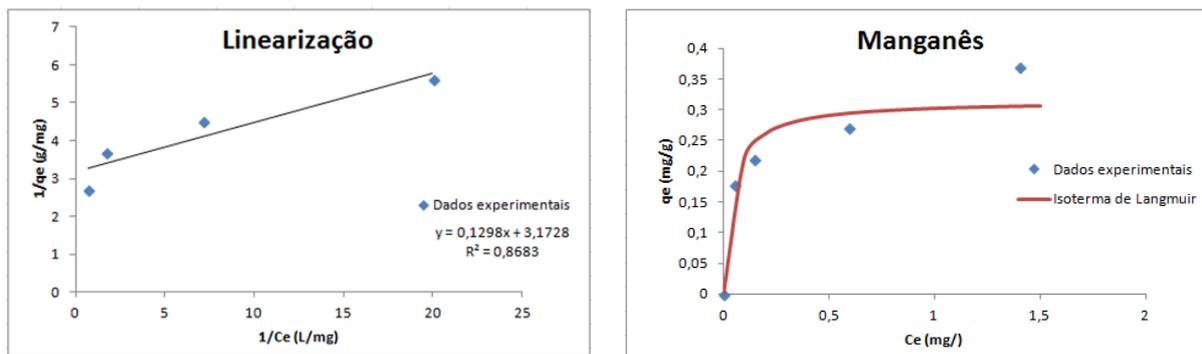


Figura 6 – (a) Linearização de Lineweaver-Burk; (b) Isoterma de Langmuir para a adsorção dos íons Mn^{+2} . Fonte: Autores.

CONCLUSÕES

O uso do resíduo do processo de polpamento de papel branco como fonte de matéria-prima para obtenção de metacaulim para posterior síntese de zeólita 4A mostrou-se viável tecnicamente. Esta viabilidade deve-se ao fato deste resíduo não possuir grandes quantidades de impurezas, o que inviabilizaria a produção de zeólitas. O uso desta zeólita 4A sintetizada mostrou-se como um excelente material adsorvente de íons pesados de DAM, tais como o Fe^{+3} e o Mn^{+2} , apresentando um bom ajuste pela Isoterma de Langmuir.

REFERÊNCIAS

- (1) MELO, C. R.; ANGIOLETTO, E.; RIELLA, H. G. Processo de obtenção de zeólitas a partir do subproduto resultante do polpamento de papel branco. Pedido de patente INPI nº 0000221003785608, 2010.
- (2) QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, v. 50, p. 413-423, 2002.
- (3) PURNOMO, C. W.; SALIM, C.; HINODE, H. Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 162, p. 6-13, 2012.
- (4) THUADAIJ, P.; NUNTIYA, A. Preparation and Characterization of Faujasite using Fly Ash and Amorphous Silica from Rice Husk Ash, *Procedia Engineering*, v. 32, pg. 1026 – 1032, 2012.

- (5) XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure. John Wiley & Sons (Asia), 696 p., 2007.
- (6) ACP – Ação Civil Pública. Informação nº 003/2006, ACP nº 2000.72.04.002543-9. Meio ambiente. Carvão mineral. Reparação de danos ambientais em áreas mineradas na bacia carbonífera do sul do Estado de Santa Catarina (Período básico: 1972-1989), 2006. Disponível em: <https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao>. Acesso em: fevereiro de 2013.
- (7) SANTOS, A. O. Difração de raios-X de n-feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo. 2006, 132p. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- (8) MELO, C. R.; ANGIOLETTO, E.; RIELLA, H. G.; PETERSON, M.; ROCHA, M. R.; STRUGALE, S.; SILVA, L. Production of metakaolin from industrial cellulose waste. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 90, p. 1-7, 2011.

SYNTHESIS OF 4A ZEOLITE TO ADSORB HEAVY METALS FROM ACID MINE DRAINAGE

ABSTRACT

Residue was used in the process of pulping white paper as a raw material for synthesis of zeolite type 4A, as this residue has in its composition approximately 45% of kaolin. Thus, a technically effective route for the synthesis of zeolites by hydrothermal reaction was developed. This synthesized zeolite was used as adsorbent of heavy metals an acid mine drainage (AMD). This AMD was collected from an acidic upwelling of a disused mine located in the southern state of Santa Catarina. Adsorption experiments with different masses of zeolite for fixed amounts of AMD were performed. The adsorption kinetics was studied of ion Iron (Fe^{+3}) and manganese (Mn^{+2}) present in this effluent. The results were promising.

Key-words: waste, zeolite, acid mine drainage.