

Síntese de zeólitas a partir de resíduos industriais e sua aplicação ambiental.

Synthesis of zeolites from industrial waste and the environmental application.

Carlos Yordan Almeida Rodrigues
carlos-yordan1@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Ana Maria Ferrari Lima
ana_eq@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Juliano Delgado
julianouel@yahoo.com.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rubiane Ganascim Marques
rubianemarques@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

RESUMO

Suprindo as demandas de consumo e o avanço tecnológico da sociedade, uma grande variedade de compostos químicos passaram a fazer parte do cotidiano da maioria das pessoas, tais como corantes ou medicamentos, porém a capacidade de remediação destes contaminantes no meio em que são descartados não acompanhou seu avanço, fazendo-se necessário o estudo de novas formas de remediação de tais compostos. A proposta deste projeto foi o desenvolvimento de uma rota de síntese de zeólita para remediação de contaminantes por meio da adsorção, a partir de reaproveitamento de resíduos. Nos processos de síntese foram utilizados areia proveniente de indústria de fundição e alumínio contido nas caixas Tetra Pak. A primeira etapa foi a obtenção dos componentes precursores da zeólita pelo método sol-gel, e posterior calcinação. Sua estrutura foi analisada por difração de raios-X. Constatou-se que houve obtenção de zeólita do tipo analcima, e sua eficácia de remediação foi avaliada partir de processo de adsorção. Importantes valores de adsorção foram alcançados para o corante azul Quimacryl, e valores relativamente menos relevantes para o fármaco utilizado no tratamento do diabetes metformina.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento. Remediação. Adsorção

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

Meeting the demands of consumption and technological advances in society, a wide variety of chemical compound have become part of the daily lives of most people, such as dyes or medicines, but the ability to remedy these contaminants in the environment which they are discarded has not kept pace. It makes necessary the study of new ways to remedy of such compounds. The purpose of this project was the development of a zeolite synthesis route for the remediation of contaminants by means of adsorption from the reuse of solid waste. In the synthesis processes, sand from the foundry industry and aluminum contained in Tetra Pak boxes were used. The first step was to obtain the precursor components of the zeolite synthesis by sol-gel method, later, the zeolite gel formed went through calcination. Its structure was analyzed by X-ray diffraction. It was found that zeolite of the analcima type was obtained, and its remediation efficacy was evaluated from the adsorption process. Important adsorption values were achieved for the Quimacryl blue dye, and relatively less relevant values for the drug used in the treatment of diabetes metformin.

KEYWORDS: Treatment . Adsorption. Remediation.



INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminossilicatos de metais alcalinos, com destaque para o sódio, que possuem uma estrutura cristalina tridimensional formada majoritariamente por tetraedros (TO_4). Na estrutura deste material estão presentes canais interconectados caracterizando uma estrutura microporosa, que confere uma grande superfície interna, responsável pela alta capacidade de adsorção deste material, como observado por Whittee et al. (2016) (Christian Wittee et al. 2016). A estrutura das zeólitas é favorável à transferência de matéria em seus poros, diretamente relacionada ao diâmetro destes, dado que a matéria apenas pode entrar ou sair de espaços cristalinos quando suas dimensões forem inferiores ao diâmetro do poro, denominado valor crítico.

Comercialmente estão disponíveis zeólitas naturais e sintéticas, porém as zeólitas sintéticas se mostram mais atrativas ao mercado por suas características mais selecionáveis, mesmo considerando os preços elevados, a estrutura com menos impurezas e a síntese com diâmetro ideal as tornam mais desejáveis aos processos industriais e ambientais, como por exemplo os processos de adsorção na remoção de contaminantes de efluentes industriais, constatação semelhante foi feita por Faria et al. (2016) (Elaine A. Faria et al. 2016).

Entre os diversos contaminantes que são gerados pelas atividades cotidianas podemos destacar os corantes e os medicamentos. Os corantes possuem a capacidade de inibir a incidência de luz onde estão alocados e tanto eles quanto os resíduos de medicamentos podem possuir características mutagênicas gerando grande impacto nas outras formas de vida do ambiente, como elucidado por Winter (2015) (Edgar Winter Júnior . 2015).

Dados os diversos impactos dos resíduos industriais, a legislação vem se tornando mais rígida quanto a remediação e redução dos impactos, e para isso novas formas de tratamento, mais efetivas e menos impactantes se fazem necessárias, desta forma as zeólitas se mostram alternativas viáveis dado sua estabilidade mecânica e térmica, baixo custo e fácil manipulação, além de sua versatilidade, podendo ser utilizada como adsorvente ou suporte para catalisadores, segundo Alcântara et al. (2015) (Alcântara, R. R. et al. 2015).

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar materiais zeolíticos a partir de resíduos de areia de fundição e embalagens Tetra Pak®, e aplicá-las no processo de adsorção de corantes e fármacos em solução aquosa.

METODOLOGIA

A síntese das zeólitas consistiu na obtenção do o aluminato de sódio ($NaAlO_2$) e o silicato de sódio (Na_2SiO_3), e posterior a reação entre estes reagentes na qual ocorreu formação do gel precursor da zeólita (B.R Albert et al. 1998).

Foram utilizadas embalagens Tetra Pak®, como fonte de alumínio para a síntese do aluminato de sódio. Esta passou por processo de higienização com água, seguida de imersão em solução ácida para a remoção da celulose e das

folhas de polietileno que revestiam o alumínio. Esta folha de alumínio foi submetida à digestão com solventes ácidos e básicos. O resultante da digestão foi filtrado. O alumínio foi precipitado por redução de pH.

O silício para a síntese de silicato de sódio foi obtido a partir de areia de fundição proveniente de uma indústria metalúrgica. A areia foi previamente tratada para remoção do excesso de ferro decorrente do processo de fundição na metalúrgica. Foram utilizadas neste trabalho areia com e sem carvão, ambas utilizadas no processo industrial de fundição. Esta areia passou por processo de fusão alcalina com hidróxido de sódio a 700°C por 3 h e 5h, e posteriormente lavada com água e filtrada a vácuo.

Para a obtenção da zeólita, inicialmente foi formado um gel pela reação entre NaAlO_2 e Na_2SiO_3 em meio aquoso, com e sem adição de hidróxido de sódio na proporção 1:1 massa-volume, resultando em um gel que pode ser visto na Figura 1. O gel foi seco em estufa a 70°C por 24h. Os materiais obtidos foram caracterizados por análise de difração de Raios-X pelo Laboratório Multiusuário da UTFPR Câmpus Londrina.

Figura 1. – Gel de zeólita formado, pré secagem em estufa.



Fonte: Autoria própria (2020).

As amostras sintetizadas foram submetidas à ensaios de adsorção por um período de 4 horas, onde 0,1 g de adsorvente foi adicionado à 100 mL de solução de metformina ou azul Quimacryl, ambos na concentração de 2 mg L^{-1} . Após o ensaio, as alíquotas foram filtradas em filtro de 0,45 μm e submetidas a leitura em espectrofotômetro UV/Vis.

RESULTADOS

Após a obtenção de ambos os precursores necessários ao processo sol-gel, enquanto a amostra a qual não foi adicionado hidróxido de sódio se comportou de forma regular resultando na obtenção de um pó na cor branca, como pode ser observado na Figura 2, a amostra contendo hidróxido de sódio resultou em um líquido viscoso de propriedades não aproveitáveis.

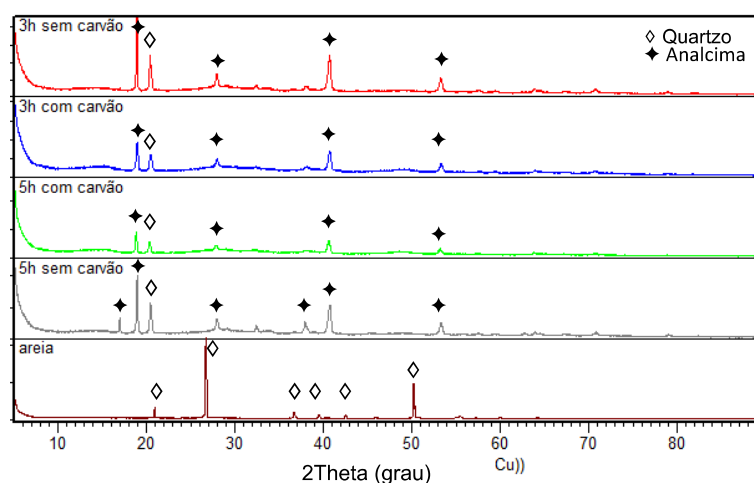
Figura 2 – Material obtido sem adição de hidróxido de sódio após 24h em estufa.



Fonte: Autoria própria (2020).

Foram obtidas um total de quatro amostras com potencial para aplicação no processo de adsorção, sintetizadas a partir da areia com e sem carvão, calcinada a 700°C por 3h e 5h. Essas amostras foram submetidas a análise de difração de Raios-X e os difratogramas são apresentados na Figura 3. Observa-se que a areia de fundição é composta basicamente por quartzo, e os materiais formados apresentaram estrutura zeolítica do tipo analcima. A formação de zeólitas na estrutura analcima também foi obtida por Moraes et al. (2013) (C. G. Moraes et al. 2013)., que sintetizaram esse material a partir de caulim amazônico.

Figura 3 – Difratogramas de Raios-X da areia de fundição e dos materiais sintetizados.



Fonte: Autoria própria (2020).

As amostras foram submetidas à testes de adsorção com dois adsorbatos diferentes, o fármaco utilizado em tratamentos de diabetes, metformina e o corante azul Quimacryl, onde foram analisados a relação de adsorção com o tipo de areia, o tempo de fusão alcalina e a proporção de alumínio-sílica. Os resultados obtidos podem ser observados consultando as tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Teste de adsorção com materiais zeolíticos obtidos a partir de embalagens Tetra Pack e areia de fundição

Amostra	Redução (%)	
	Metformina	Corante azul Quimacryl
Areia sem carvão calcinada por 3 horas	8,28	89,18
Areia com carvão calcinada por 3 horas	9,66	89,81
Areia sem carvão calcinada por 5 horas	10,89	89,77
Areia com carvão calcinada por 5 horas	9,71	84,79

Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que metformina adsorveu em uma proporção em média dez vezes menor que o corante azul Quimacryl. Caracterizações complementares como análise textural e ponto de carga zero do adsorvente são necessárias para explicar a razão dessa grande diferença na capacidade de adsorção dos materiais com diferentes adsorbatos. Infelizmente, devido à pandemia, ensaios e caracterizações complementares não puderam ser realizados.

CONCLUSÃO

O trabalho comprovou que é possível sintetizar zeólita do tipo analcima a partir de resíduos industriais, e que estas possuem um alto rendimento de adsorção para corante azul Quimacryl. Já para remediação do fármaco, os testes demonstram que o resultado não é satisfatório para viabilizar o uso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, R. R. , IZIDORO, J. C. , FUNGARO, D. A. ; Adsorção do Corante Rodamina B de Solução Aquosa Sobre Zeólita de Cinzas Pesadas de Carvão Modificada por Surfactante. *In*: International Workshop Advances in Cleaner Production, 2015, São Paulo. **Anais...** São Paulo: IWACP, 2015. Disponível em : <https://docplayer.com.br/48453023-Adsorcao-do-corante-rodamina-b-de-solucao-aquosa-sobre-zeolita-de-cinzas-pesadas-de-carvao-modificada-por-surfactante.html>. Acesso em: Fev. 2020

B.R ALBERT , A.K CHEETHAM; J.K STUART; C.J ADAMS; Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP. Microporus and Messoporus Materials, vol. 21, 133-142, 1998.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181197000590>. Acesso em: Maio. 2019.

C. G. MORAES, E. C. RODRIGUES, R. S. ANGÉLICA, E. N. MACÊDO, R. F. NEVES; Produção de zeólita analcima a partir de aculim amazônico. Cerâmica, vol 59, 563-569, 2013. Disponível em:

<https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000400012>. Acesso em Ago.2020.

CHRISTIAN WHITEE LOPES , JHONNY VILLARROEL-ROCHA; BERBARDO ARALDI DA SILVA; MARCELO LUIS MIGNONI; SIBELE BERENICE CASTELLÃ PERGHER; Synthesis and Characterization of Al-TON Zeolite Using a Dialkylimizadolium as Structure-Directing Agent . UFSCar, 2016. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392016000601461&lng=en&tIng=en. Acesso em: Jun. 2019.

EDGAR WINTER JÚNIOR. **Zeólita modificada com β -Ciclodextrina: Síntese, caracterização e utilização como adsorvente, para a remediação de contaminantes e disruptores endócrinos**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Curitiba: UFPR, 2015. Disponível em: <https://www.acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/43677/R%20-%20T%20-%20EDGAR%20WINTER%20JUNIOR.pdf?sequence=3&isAllowed=y>. Acesso em: Ago. 2020

ELAINE A. FARIA , ALAMIR C. BATISTA JUNIOR; Modificação química de sílica gel obtida de areia e seu uso na remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . Eclética Química Journal, vol. 41, 85-93, 2016. Disponível em: <https://revista.iq.unesp.br/ojs/index.php/ecletica/article/view/43/0> . Acesso em Jun. 2019.