

**ADSORÇÃO DE CORANTE CATIÔNICO POR ZEÓLITA NAP1 OBTIDA DE REJEITOS DA MINERAÇÃO DE CAULIM DA AMAZONIA**DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.5.22.V-005>**Gisele de Aguiar Lima (*), Ana Cláudia Paiva de Santiago 2, Bruno Apolo Miranda Figueira 3, Adriele Mayara Soares Miranda 4, Fernando Abreu de Oliveira 5**

* Universidade Federal do Oeste do Pará, giselemegann@gmail.com.

RESUMO

O uso de rejeitos da indústria mineral para obtenção de materiais de importância tecnológica vem se intensificando nas últimas duas décadas, com a finalidade de se reduzir o impacto ambiental gerado por eles e agregar valor a um produto indesejado. No caso dos rejeitos de caulim da Amazonia, já se observa seu emprego para produção de zeólitas com estrutura zeólita A, sodalita e faujasita (zeo 13X). No presente estudo, apresenta-se os resultados de síntese e caracterização de zeólita do tipo P1, além de sua aplicação como adsorvente de corante azul de metileno. A obtenção da zeólita P1 foi monitorada por difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho e Raman, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a zeólita foi obtida com sucesso sem impurezas, alto grau de cristalinidade, estabilidade térmica acima de 300° C e morfologia bem distintas e definida. Os resultados de adsorção de corante mostraram que a zeólita P1 conseguiu adsorver até 90% do azul de metileno. Dessa forma, pode-se afirmar que os rejeitos de caulim da Amazônia podem ser reaproveitados para a obtenção de novos materiais zeolíticos que são de grande relevância científica

PALAVRAS-CHAVE: Zeólita P1, Amazônia, rejeito de caulim, Adsorção**ABSTRACT**

The use of waste from the mineral industry to obtain materials of technological importance has intensified in the last two decades, with the aim of reducing the environmental impact generated by them and adding value to an unwanted product. In the case of kaolin tailings from the Amazon, its use for the production of zeolites with zeolite A structure, sodalite and faujasite (13X zeolite) is already observed. In the present study, the results of the synthesis and characterization of P1-type zeolite are presented, in addition to its application as an adsorbent for methylene blue dye. Obtaining zeolite P1 was monitored by X-ray diffractometry, infrared and Raman spectroscopy, thermal analysis and scanning electron microscopy. The results showed that zeolite was successfully obtained without impurities, high degree of crystallinity, thermal stability above 300° C and very distinct and defined morphology. Dye adsorption results showed that zeolite P1 was able to adsorb up to 90% of methylene blue. Thus, it can be said that the kaolin tailings from the Amazon can be reused to obtain new zeolitic materials that are of great scientific.

KEY WORDS: Zeolite p1, Amazon, kaolin tailings, adsorption**INTRODUÇÃO**

A economia brasileira possui grande contribuição das indústrias de extração de minérios, segundo o Sumário Mineral do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) de 2018, o Brasil encontra-se entre os 10 principais produtores de Caulim no mundo, sua produção interna está alocada principalmente no norte do país, e é possível que essa produção tenha crescido nos anos posteriores, pois a demanda por caulim mostrou-se crescente. O caulim é usado pelas indústrias na composição de diversos produtos, como: catalisadores, tintas, cimento, plásticos em geral, cosméticos, cerâmicas, rações e principalmente na indústrias de papel.

Juntamente com a grande produção de minérios, no processo de beneficiamento, há a consequente geração de rejeitos, materiais não interessantes para a produção industrial, que são depositados em reservatórios extensos. Hoje eles são motivos de grande preocupação, principalmente após o rompimento de grandes reservatórios de rejeitos de minério, como o caso da represa da mineradora Samarco, localizada em Mariana/MG (2015), e o recente desastre da barragem de rejeitos em Brumadinho/MG (2019), ambas causadoras de catástrofes ambientais e sociais alarmantes. Com isso faz-se necessário que esses rejeitos ganhem uma finalidade afim de diminuir a criação de reservatórios de grandes proporções e com isso reduzir os riscos de problemas como contaminação do solo e da água, comprometimento da biodiversidade e problemas sociais que o rompimento destes podem acarretar.



No beneficiamento do Caulim são gerados dois tipos de rejeitos: o primeiro formado por quartzo (10% da produção bruta) e o segundo formado por caulinita (26% da produção bruta), geralmente alocados em lagoas para sedimentação (MAIA et al., 2008). O segundo tipo possibilita a produção de zeólitas sintéticas de baixo custo, pois são ricos em Si e Al (SANTANA *et al.*, 2012). Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos terrosos ou alcalinos, composto por SiO_2 e Al_2O_3 (WASEM *et al.*, 2015). Sua estrutura possui cavidades e canais de dimensões moleculares que lhe proporcionam uma superfície interna grande em relação a sua massa (WASEM *et al.*, 2015).

As zeólitas são muito utilizadas no mercado devido sua capacidade de adsorção única, troca iônica, peneira molecular e outras propriedades, podendo ser encontradas comercialmente em forma natural ou sintética (POLAT *et al.*, 2004). Na área ambiental as zeólitas sintéticas tem chamado atenção como adsorventes de baixo custo, principalmente quando sintetizadas a partir de subprodutos (BERTOLINI, 2019). Na literatura podem ser observados alguns estudos de aplicação de zeólitas na recuperação e despoluição ambiental, como: adsorção de metais pesados (DAL-BOSCO et al., 2004; OLIVEIRA, 2011; FERREIRA, 2018; ANDRADES, 2018) e adsorção de pesticidas (Bajuk-BOGDANOVIĆ et al., 2017; JEVREMOVIĆ et al., 2019; MOJIRI et al., 2020).

Atualmente há um plano de ação global, chamado de agenda 2030, contemplando 17 objetivos para o desenvolvimento sustentável, com metas a serem cumpridas pelos países a fim de promover melhor qualidade de vida aos seres humanos nos dias presentes e também as gerações futuras. Dar utilidade para os rejeitos de caulim por meio da aplicação na retenção de corantes poluentes, pode contribuir para atender alguns objetivos dessa agenda, e com isso praticar desenvolvimento sustentável. Diante disso, ter como matéria prima os rejeitos de caulim para síntese de zeólitas, diminuindo os impactos ambientais causados pelo seu armazenamento em grandes áreas, ao mesmo tempo que transforma um material sem utilidade em algo interessante para as indústrias, faz-se necessário.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi realizar o reaproveitamento de rejeitos da mineração de caulim da Amazônia para produção de um adsorvente de corante catiônico de baixo custo. Desta forma, os rejeitos foram transformados por fusão alcalina acompanhada de tratamento hidrotermal em zeólita Na-P1. Em seguida, o material obtido foi aplicado como adsorvente do azul de metileno, que mostrou uma efetividade de 90 % de remoção do corante catiônico. Os resultados mostraram que um produto sem valor comercial da mineração da Amazonia pode ser utilizado como uma interessante matéria prima para produção de adsorvente de poluente orgânico.

METODOLOGIA

Rota sintética para obtenção da zeólita

Os rejeitos de caulim utilizados nesse estudo foram coletados na bacia de rejeitos da mina de caulim localizada na cidade de Vitória do Jari, no extremo sul do estado do Amapá. Para a síntese de zeólita P1, foi utilizado o rejeito de caulim, e o método de fusão alcalina, em tratamento hidrotermal com modificações pela metodologia de Ma et al. (2014). Inicialmente, foi obtido um material fundido que foi resultado da mistura de NaOH + rejeito de caulim a 200 C por 4 h.

O produto gerado foi resfriado, pulverizado e misturado água deionizada para obtenção de um gel branco que foi agitado e tratado hidrotermalmente 48 horas a 90° C. O produto final foi lavado com água deionizada, seco e pulverizado para caracterização mineral. Essa caracterização da estrutura foi realizada por meio das técnicas de: difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho e Raman, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica.

Teste de adsorção

Para os testes de adsorção este trabalho teve como base a metodologia descrita por Liu et al. (2018), com adaptações. Primeiramente foi preparada uma solução estoque, com concentração de 250 mg/L. A partir dela foi construída a curva de calibração, com as seguintes concentrações: 1mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L, 7,5 mg/L, 10mg/L e 15mg/L.

A partir da solução mãe foram criadas três concentrações para estudo de tempo x contato com a zeólita P1. Para verificar o efeito do tempo foram estudadas: 1, 2 e 3 horas, em 3 concentrações (3mg/L, 5 mg/L e 15 mg/L). Em tubos de falcon foram adicionadas às soluções de 25 ml de azul de metileno 0.05g de zeólita P1, colocadas em agitação a 200rpm em temperatura ambiente, em tempo determinado. A cada hora uma solução foi retirada, filtrada e lida sua absorbância em UV-visível. Para posterior tratamento em planilha do Excel. A eficiência de remoção do azul de metileno e a quantidade de azul de metileno adsorvida, pela zeólita foram estimadas.

RESULTADOS

Caracterização



1. Difração de Raios-x

O padrão DRX da amostra RCJar (fig.1) mostrou picos em torno de 12° e 24° (theta) que são referentes ao mineral caulinita, sendo a fase principal na amostra. Picos adicionais de minerais como quartzo (PDF 01-082-0511), anatásio (PDF 01-086-1157) e muscovita (PDF 00-007-0042) foram identificados em 25,3°, 26,67° e 8,8° (2 theta), respectivamente. Esses resultados estão de acordo com a mineralogia destes rejeitos de caulim da Amazônia, descrita por Maia et al. (2008), que mostrou em seus resultados que os rejeitos de caulim possuem em sua maior parte caulinita, com os principais picos nos planos (001) e (002). No padrão DRX da amostra Gizeo-P1 (fig.1) foram observados picos mais intensos nas posições 12,3°, 17,5°, 21,6°, 27,9°, 28,5°, e 33,2° (theta), que correspondem respectivamente aos planos: (011), (002), (112), (031), (301) e (123), tais representantes da estrutura de zeólita do tipo P.

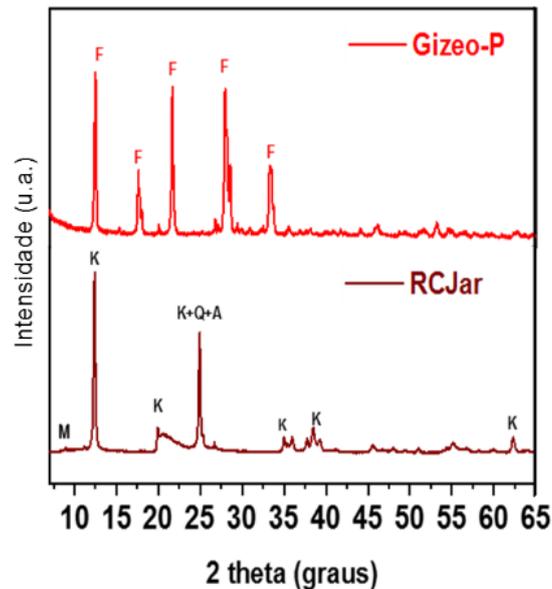


Figura 1. Difratograma da amostra de caulim e de zeólita Na-P1. Em que: P: Zeólita P1. Fonte: autor do trabalho

2. Infravermelho e Raman

Para complementar a caracterização dos materiais, foi realizada análise de espectroscopia de infravermelho na região e Raman, que são apresentadas na figura abaixo.

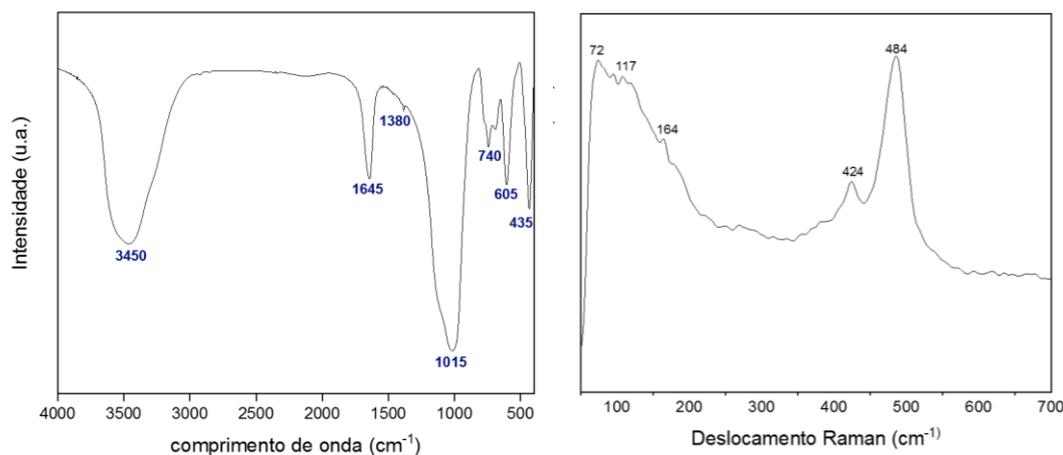


Figura 2. Espectros de infravermelho e Raman. Fonte: autor do trabalho

Na espectroscopia de infravermelho foram observadas 7 bandas presentes na zeólita P1. O primeiro pico é encontrado aproximadamente em 3450 cm^{-1} . Em zeólitas, as bandas em torno de 4000 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} correspondem ao alongamento da vibração dos grupos OH e moléculas de água que podem estar presentes nos poros das zeólitas (BYRAPPA; KUMAR, 2007). Na zeólita P1 o pico em torno de 740 cm^{-1} , corresponde a vibrações de alongamento simétrico relacionado a ligações externas à zeólita, a banda em 605 cm^{-1} corresponde ao anel duplo presente na estrutura da zeólitas P1 e a vibração



do tetraedro é encontrada no pico 435cm^{-1} (SHARMA et al., 2016). O espectro Raman, na faixa 50 a 700cm^{-1} mostrou picos que confirmam as análises anteriores, bem como picos em: 72 , 117 , 164 , 424 e 484cm^{-1} . Na literatura ainda são escassos estudos relacionados a espectroscopia Raman em zeólita do tipo P1, especificamente.

3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados das análises de MEV da amostra RCJar (fig. 3a) mostram estruturas semelhantes a placas empilhadas, que confirmam os resultados de difração de raios-x, composto majoritariamente por caulinita, ela por sua vez possui estrutura em forma de placas pseudo-hexagonais que podem ocorrer de forma empilhada ou não.

A amostra Gizeo-P1 (fig. 3b) apresentou morfologia semelhante as das estruturas zeólitas do tipo GIS, onde está inserida a zeólitas P1. Na literatura foi observado que há dificuldade ao diferenciar morfologicamente as zeólitas P1 e P2, devido à alta semelhança visual entre ambas (OLEKSIK et al. 2016).

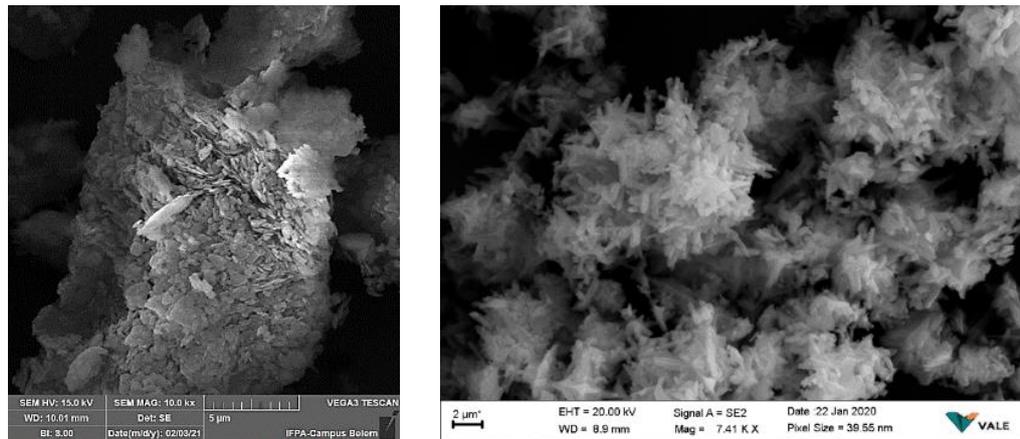


Figura 2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos rejeitos de caulim (3a) e zeólita Na-p1 (3b).

4. Análise Térmica

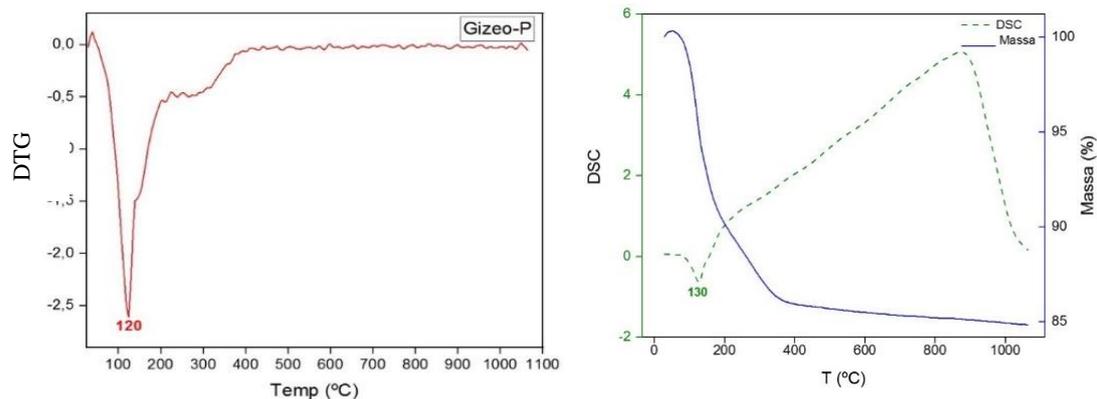


Figura 4. TG, DSC e DTG Zeólita P1. Fonte autor do trabalho

A DSC da zeólita P1 mostrou único pico agudo, em 130°C e a DTG em 120°C (fig.4). Esse pico endotérmico corresponde a perda de água adsorvida pela estrutura da zeólita (LIU et al., 2018). Em relação a perda de massa, essa amostra apresentou perda significativa de 15% do seu peso, em torno de 400°C . Essa perda em torno de 400°C se dá devido a decomposição e remoção do grupo OH. O pico exotérmico em aproximadamente 900°C , sem relação com a perda de massa da estrutura, corrobora com os estudos de Xiao, et al., (2015) e Liu et al., (2018), em que explicam que esse pico está relacionado a transformação da estrutura da zeólita P1 e sua decomposição, sendo possível concluir que sua resistência ao calor se dá em torno dessa temperatura.

Zeólita P1 como adsorvente



A curva de calibração obtida pode ser mostrada na figura 5, em que por meio do gráfico se obteve a fórmula da equação e o R^2 para verificar a eficácia e segurança dos resultados, sendo este valor de R^2 0,92, que mostra alta segurança, sendo este valor próximo a 1.

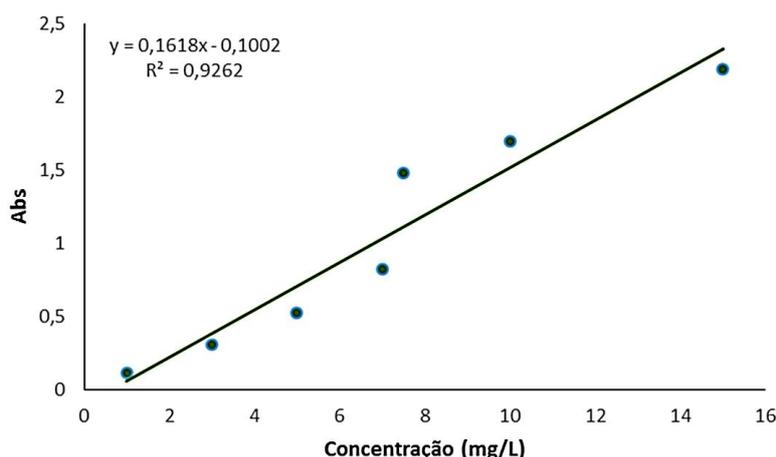


Figura 3. Parâmetro de erro dos dados de absorbância do azul de metileno

Para os testes com concentração de 3mg/L a melhor porcentagem ocorreu com 3 horas de contato da zeólita P1 com a solução, sendo 87% de adsorção de azul de metileno, seguido de 80% de adsorção às 2 horas e 37 % a 1 hora. Nos testes de adsorção com concentrações de 5mg/L, as 2 e 3 horas apresentaram resultados semelhantes, com 90% de adsorção do corante, sendo 89% de adsorção às 1 hora de contato. Em concentração de 15mg/L o tempo de contato da zeólita que mais se destacou foi o tempo de 3 horas, com 90% de adsorção, seguido de 86% e 84% de adsorção, às 2 e 1 hora respectivamente.

Esses resultados também podem ser confirmados quando são observados os valores de q_e , em que mostra a quantidade de azul de metileno adsorvida no equilíbrio, como mostra a tabela abaixo. Em relação aos valores de equilíbrio, observa-se neste estudo que na concentração 3 mg/L a melhor adsorção ocorreu em 3 horas. Na concentração de 5 mg/L os valores de equilíbrio se igualaram em 2 e 3 horas. Na concentração de 15 mg/L o maior valor de equilíbrio se deu às 3 horas, com porcentagem de adsorção também maior.

Tabela 1. Influência do tempo de contato da zeólita P1 e Azul de metileno. Fonte autor do trabalho

Conc. (mg/L)	T (h)	q_e (mg/g)	% adsorção
3	1	0,57	37,87
3	2	1,20	80,07
3	3	1,31	87,04
5	1	2,25	89,85
5	2	2,27	90,63
5	3	2,27	90,83
15	1	6,30	84,04
15	2	6,45	86,00
15	3	6,75	90,02

CONCLUSÕES

Os rejeitos de caulim da bacia de sedimentos do Jari são compostos majoritariamente por caulinita, com ocorrência de quartzo, anatásio e muscovita.



A zeólita P1 pode ser obtida pelo método de fusão alcalina, com pureza e alta cristalinidade, com estabilidade térmica maior que 300°C, e resistência até 900 °C.

Os estudos de adsorção de azul de metileno tendo a zeólita P1 como adsorvente mostrou que ela pode ser um adsorvente eficaz, com até 90% de adsorção do corante. Sendo o tempo de adsorção com melhores valores às 3 horas de tempo de contato.

Com isso os rejeitos de caulim do Jari se mostraram interessante matéria prima para a obtenção de zeólitas de baixo custo, contribuindo para a produção mais sustentável de materiais e reduzindo o despejo desses rejeitos potenciais causadores de impactos ambientais, evitando problemas socioambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Byrappa, k.; Kumar, B. V. S. Characterization of zeolites by infrared spectroscopy. **Asian journal of chemistry**. 19. 4933-4935. (2007).
2. Liu, Y., Yan, C., Zhao, J., Zhang, Z., Wang, H., Zhou, S., ;Wu, L. Synthesis of zeolite p1 from fly ash under solvent-free conditions for ammonium removal from water. **Journal of cleaner production**, 202, 11–22. (2018). Doi:10.1016/j.jclepro.2018.08.128.
3. Liu, F.; Li, W.; Zhou, Y. Preparation na characterization of magnetic sodium alginate-modified zeolite for the eficiente removal of methylene blue. **Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects** 629 (2021) 127403.
4. Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X.; Zhou, C. Synthesis and characterization of 13x zeolite from low-grade natural kaolin. **Advanced powder technology**, 25(2), 495-499, 2014.
5. Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F. Estabilidade térmica da zeólita a sintetizada a partir de um rejeito de caulim da amazônia. **Cerâmica** 54, 345-350, 2008.
6. Oleksiak, M. D., Ghorbanpour, A., Conato, M. T., Mcgrail, B. P., Grabow, L. C., Motkuri, R. K.; Rimer, J. D. Synthesis strategies for ultrastable zeolite gis polymorphs as sorbents for selective separations. **Chemistry - a european journal**, 22(45), 16078–16088. (2016). Doi:10.1002/chem.201602653.
7. Sharma, P.; Song, J.-S.; Han, M. H.; Cho, C.-h. Gis-nap1 zeolite microspheres as potential water adsorption material: influence of initial silica concentration on adsorptive and physical/topological properties. **Scientific reports**, 6(1). (2016). Doi:10.1038/srep22734.
8. Xiao, M., Hu, X., Gong, y., Gao, D., Zhang, P., Llu, Q., Liu, Y., Wang, M. Solid transformation synthesis of zeolites from fly ash. **Rsc adv**. 5 (122), (2015),100743e100749