



RESÍDUOS DE ÁGATAS COMPOSTO POR SÍLICA MICROCRISTALINA E SUA POSSIBILIDADE DE UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE E/ OU FILTRANTE ¹

Lenisa Veiga Marisco²
Daniel Rigon Orellana³
Rejane Maria Candiota Tubino⁴

Resumo

A sílica microcristalina proveniente das regiões de Soledade e Lajeado- RS- Brasil, é constituída por óxido de silício (predominante em torno de 98%) e uma fração detrítica composta essencialmente por óxido de ferro, óxido de alumínio e óxido de cálcio. Essa sílica microcristalina provém da etapa de lapidação das pedras ágatas, sendo o Brasil um dos principais produtores de gemas de cor, e o Rio Grande do Sul o estado com maior peso na produção não só de ágatas, mas também de ametistas e citrinos. Informações da indústria apontam que no máximo 65% do peso da ágata bruta são transformados em produto vendável, sendo que o restante torna-se rejeito. Este material regional demonstra a possibilidade de aproveitamento, após o mesmo ter sido combinado com carbonato de cálcio e tratamento térmico. Quando cominuído, ativado com carbonato de cálcio e aquecido tem sua área superficial aumentada em mais de 200%, aumentando também consideravelmente as propriedades de adsorção. O objetivo do presente trabalho é estudar a possibilidade da produção de sílica microcristalina obtida do beneficiamento das pedras ágatas no Rio Grande do Sul, bem como a sua potencialidade para utilização como adsorvente ou meio filtrante em substituição aos adsorventes comerciais utilizados, ou combinado aos adsorventes já existentes.

Palavras-chave: Sílica microcristalina; Granulometria; Adsorvente.

WASTE AGATES COMPOUND OF MICROCRYSTALLINE SILICA AND ITS POSSIBILITY OF UTILIZATION AS ADSORBENT AND/OR FILTER ELEMENT

Abstract

The microcrystalline silica from the areas of Soledade and Lajeado-RS-Brazil, consists of silicon oxide (predominantly around 98%) and a fraction composed mainly of detritus iron oxide, aluminum oxide and calcium oxide. This comes from the silicon microcrystalline phase of cutting the stones agate, Brazil is a leading producer of gem color, and Rio Grande do Sul state with the highest weight in the production not only of agates, amethysts, but also citrus and a approach optimistic can say that at most 65% of the gross weight of the agate are transformed into marketable products, and the rest becomes waste. This material shows a regional chance of recovery, after it has been combined with calcium carbonate and thermal treatment. When comminuted, activated calcium carbonate and heated its surface area has increased by over 200%, also increasing considerably the adsorption properties. The aim of this study is the possibility of production of microcrystalline silica, obtained from milling stones agate in Rio Grande do Sul, as well as its potential for use as adsorbent or filter media in place of the commercial adsorbents used or combined with the existing adsorbents.

Key words: Microcrystalline silica; Granulometry; Adsorbent.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Química, Doutoranda, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, RS.

³ Bolsista PIBIC- CNPq, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS.

⁴ Professora do DEMET e PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS



1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios entre os pesquisadores nos últimos anos é a possibilidade de transformar resíduos sólidos em produtos de uso primário, visando uma maior economia, modificando-os através de reações simples e/ou complexas, e tornando-os úteis em várias aplicações tecnológicas, tendo como retorno a diminuição do impacto ambiental.

Assim, os produtos provenientes como resíduos, e que oferecem possibilidades de reutilização com ou sem tratamento, por suas propriedades, têm recebido uma atenção especial.

Cerca de 60% do elemento silício presente na terra encontra-se na forma de silicatos, que são um dos tipos de minerais que ocorrem naturalmente.⁽¹⁾

A sílica é um dos materiais inorgânicos mais utilizados como suporte em diversas aplicações, devido ao fato de apresentar uma grande área superficial, mostrando ótimas propriedades de adsorção. Para um resultado satisfatório em relação à qualidade da sílica a ser utilizada, é importante que a mesma ofereça uma área superficial de tamanho adequado para o fim da adsorção.⁽²⁾

A mesma pode ser encontrada nos resíduos das pedras ágatas, a qual é largamente distribuída na crosta terrestre, podendo constituir em torno de 98% desse resíduo. Atualmente a fonte mundial mais importante de ágata é a região sul do Brasil e o norte do Uruguai (Prefeitura Municipal do Salto do Jacuí).⁽³⁾

Sendo assim, constata-se que o Brasil é um dos principais produtores de gemas de cor e o Rio Grande do Sul o estado com maior produção de ágatas ametistas e citrinos. O beneficiamento destas gemas gera uma grande quantidade de resíduos, os quais são dispostos muitas vezes de maneira inadequada, e onde os mesmos, quando caracterizados e processados, apresentam possibilidade de reutilização.

Por outro lado, com o aumento do custo produtivo e redução da disponibilidade de matéria-prima, aliadas às restrições ambientais, cada vez mais tem aumentado a tendência de aproveitar o máximo possível os sub-produtos gerados nos processos produtivos pela necessidade da diminuição da poluição ambiental.

Para isso, há a necessidade de desenvolvimento de uma rota de produção regional para que se obtenha facilidade na transformação deste sub-produto em produto de uso industrial, sem que o mesmo adquira um custo alto no seu transporte até o local onde será transformado em produto comercial, aumentando assim a margem de lucro na venda do produto final.

Ressalta-se ainda a importância regional desse produto, onde o mesmo pode ser absorvido pelas empresas situadas próximas aos locais de lapidação e beneficiamento.

Baseando-se nos resultados obtidos através da simulação da adsorção de impurezas em óleos, realizadas em laboratório, constatou-se que a mesma oferecia características positivas para continuação de estudos sobre a utilização da sílica microcristalina para fim comercial.

Visando o desenvolvimento de um estudo mais detalhado, e partindo de um pressuposto que o resíduo regional gerado pode-se transformar em um produto com valor agregado, resultando assim na diminuição da exploração de recursos não renováveis e uma produção mais limpa, por conta da utilização de um produto que era disposto como resíduo, iniciou-se um estudo que consiste na caracterização desse produto para verificação de sua composição e possibilidades de resposta para utilização como adsorvente comercial ou em combinação com os já existentes.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta de Amostras

A coleta de amostras foi realizada conforme procedimento descrito pela NBR10007⁽⁴⁾ sobre amostragem de resíduos sólidos.

A amostra utilizada foi fornecida por uma empresa do setor mineral de beneficiamento de ágatas do norte do Rio Grande do Sul. Esta sílica microcristalina coletada foi a proveniente da ágata branca e da ágata vermelha, gerada na produção de seixos de ágatas comercialmente chamadas de “pedra rolada” utilizada como matriz para coloração artificial com corantes e pigmentos. Essa sílica foi submetida a testes de laboratório para que fosse possível conhecer sua composição química e granulometria.

A amostra foi preparada com base no método proposto por Gomes.⁽⁵⁾ As amostras foram pesadas, quarteadas e caracterizada. Após foram submetidas à homogeneização para uma investigação satisfatória.

2.2 Granulometria

A análise granulométrica é o processo que visa definir, para determinadas faixas pré-estabelecidas de tamanho de grãos, a percentagem em peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra em análise. A análise granulométrica pode ser realizada por peneiramento, quando se tem solos granulares como as areias e os pedregulhos, por sedimentação, no caso de solos argilosos, ou pela combinação de ambos os processos.⁽⁶⁾

Logo após a homogeneização, foi realizada uma análise granulométrica conforme NBR 6502,⁽⁶⁾ utilizando-se peneiras de 80 mesh, 100 mesh, 120 mesh, 150 mesh, 180 mesh e 200 mesh, conforme especificação do produto comercial.

Realizado o teste de granulometria, utilizou-se um moinho planetário digital, modelo Fritson, a uma rotação de 370 rpm, por um período de 8 minutos, para cominuição da amostra que não passou na peneira 200, para que a mesma adquirisse tamanho de partícula ideal para realização dos demais testes (<0,075mm).

Após testes para determinação de tempo e da temperatura de tratamento ideal, a amostra combinada com carbonato de cálcio foi submetida a tratamento térmico em mufla a 700°C, por um período de uma hora, para verificação da mudança na área superficial da mesma.

2.3 Fluorescência de Raios X

A composição química da matéria-prima foi determinada por fluorescência de Raio-X (FRX) e foram quantificadas via análise racional.

A fluorescência de raios X consiste numa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.⁽⁷⁾

Na fluorescência de raios X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico. Com elevada probabilidade, os elétrons captados situam-se preferencialmente nos níveis K ou L. Quando o átomo

desacelera, pode-se observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.⁽⁶⁾

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi realizada análise por microscopia eletrônica de varredura para observação da mudança da área superficial da sílica microcristalina obtida.

A utilização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstra a possibilidade de visualização de imagens com alta ampliação (até 300.000 X) e resolução, permitindo a observação e registro de imagens tridimensionais.⁽⁸⁾

Inicialmente as amostras devem ser preparadas sendo geralmente revestidas com uma camada ultrafina de material eletricamente condutor, geralmente de ouro, depositada sobre a amostra, quer por baixo vácuo ou por pulverização catódica, revestimento ou por evaporação de alto vácuo. Os materiais utilizados para fornecerem condutividade à amostra devem ser: ouro, mistura de ouro com paládio, platina, ósmio, tungstênio, etc. Todas as amostras também devem ser de dimensões adequadas para que caibam na câmara de amostra e são geralmente montados rigidamente em um suporte de amostra. Vários modelos de MEV podem examinar qualquer parte em torno de 6 polegadas e alguns podem inclinar um objeto nesse tamanho até 45°. Para a imagem latente convencional no MEV, as amostras devem ser eletricamente condutoras, pelo menos na superfície, e eletricamente aterradas para evitar a acumulação de carga eletrostática na superfície. Objetos de metal requerem pouca preparação especial.⁽⁹⁾

2.5 BET (Área Superficial)

Foi realizada análise para obtenção de medidas de área superficial (BET) o qual consiste na adsorção física de moléculas de gás em uma superfície sólida e serve como base para uma técnica de análise importante para a medição da superfície específica de um material,⁽¹⁰⁾ volume e diâmetro de poros, pelo aparelho de adsorção de moléculas de gás a uma superfície sólida. O aparelho utilizado foi o Quantachrome Nova-1200. As amostras foram tratadas a 300°C, sob vácuo, durante 4 horas no próprio equipamento e submetidas a um ciclo. Os dados foram tratados, fornecendo área superficial específica, volume total de poros e tamanho médio de poros pelo método BJH, o qual foi desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda, em 1951,⁽¹¹⁾ e consiste na distribuição de tamanho de poros.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A coleta de amostras foi realizada conforme NBR 10007,⁽⁴⁾ resultando no acondicionamento das mesmas em sacos plásticos para que fossem preservadas as características químicas e físicas da amostra, conforme a Figura 1.



Figura 1 – Coleta de amostras no aterro.

O resultado da moagem pode ser visualizado na Figura 2 que apresenta a sílica microcristalina com a granulometria desejada após 8 minutos no moinho planetário, e a Figura 3 apresenta o mesmo moinho durante a moagem da sílica microcristalina.



Figura 2- Cápsula para moagem.

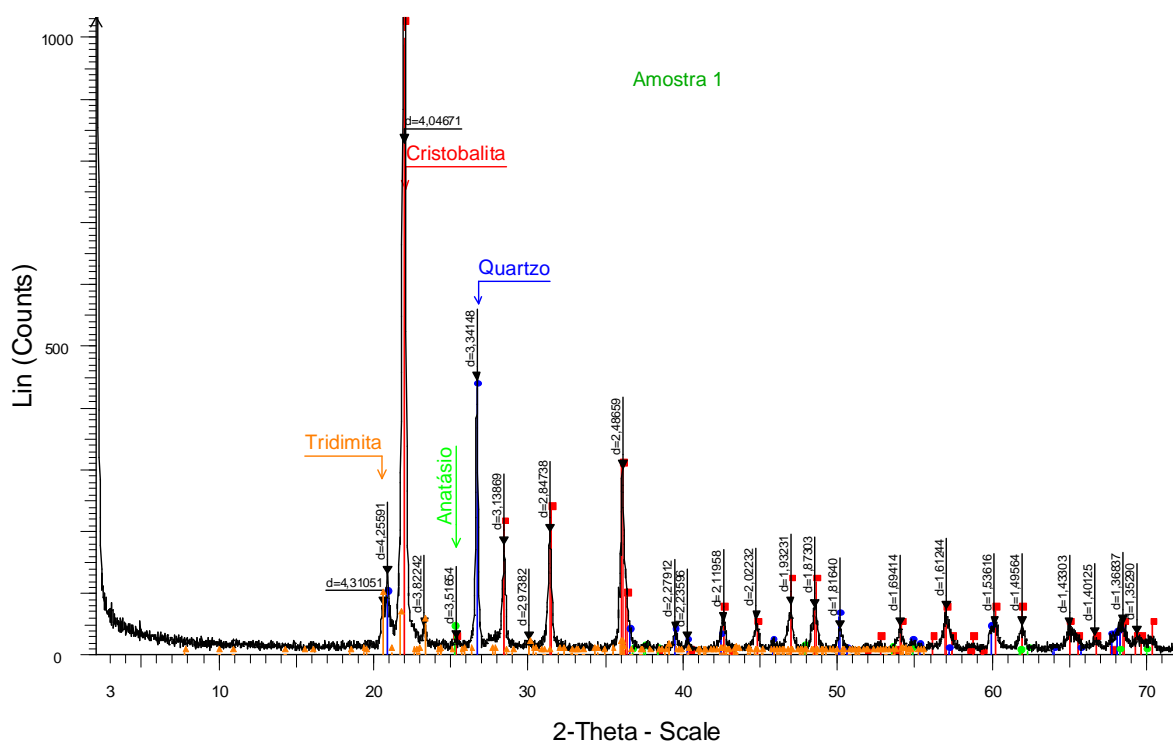


Figura 3- Moinho planetário.

Os resultados da Fluorescência de Raios-X demonstraram que o material é composto por mais de 98% de óxido de silício, em torno de 1% de óxido de alumínio e ferro e outros compostos em menor proporção (Tabela 1). Pela Difração de Raios-X, pode-se observar que o óxido de silício, composto majoritário, está dividido em três fases cristalinas distintas, cristobalita, tridimita e quartzo, como apresentado na Figura 4.

Tabela 1: Análise química elementar por FRX

Composição	Resultado
SiO ₂	98,94%
FeO ₂	0,64%
Al ₂ O ₃	0,19%
Cão	0,08%
SO ₃	0,06%
K ₂ O	0,04%
TiO ₂	0,04%



Rodrigo - File: Amostra 1.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Start ed: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.
Operations: X Offset 0.033 | Import

■ 01-082-1403 (C) - Cristobalite alpha, syn - SiO₂ - Y: 99.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - 0 - //lc PDF 5. - S-Q 71.4 % -
■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 18.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - 0 - //lc PDF 3.6 - S-Q 18.4 % -
■ 01-071-1168 (C) - Anatase - TiO₂ - Y: 1.63 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - 0 - //lc PDF 4.9 - S-Q 1.2 % -
■ 01-071-0197 (C) - Tridymite bw, syn - SiO₂ - Y: 3.99 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - 0 - //lc PDF 1.6 - S-Q 8.9 % -

Figura 1: Difração de raios X da sílica microcristalina.

Realizada a leitura no Microscópio Eletrônico de Varredura, pode-se observar, conforme a Figura 5, a mudança na estrutura da amostra em relação à Figura 6, evidenciando a possibilidade de mudança na área superficial da mesma.

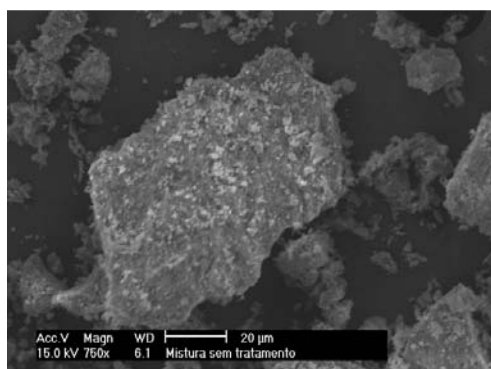


Figura 5 - Sílica microcristalina sem tratamento.

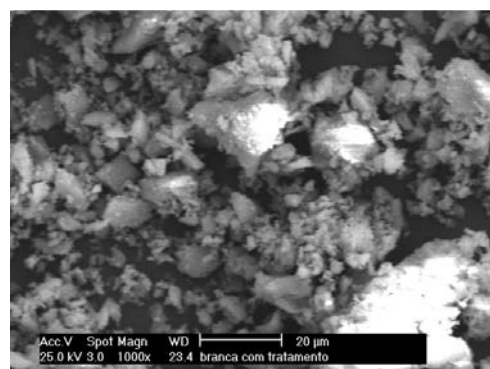


Figura 6 - Sílica microcristalina após tratamento.

Com o objetivo de se confirmar a alteração e o aumento da porosidade e da área superficial do material e sua comparação com um produto atualmente utilizado pela indústria, foi realizada análise de BET para que se pudesse visualizar a área superficial da sílica microcristalina sem tratamento, obtida com tratamento e comercial, para comparação entre as mesmas através do tamanho dos poros, bem como a mudança da mesma em relação à área superficial da sílica sem o devido tratamento químico e térmico. Conforme pode-se observar nas Tabelas 2 e 3 a mudança nas mesmas é visível, demonstrando assim o grande potencial de utilização da mesma como produto adsorvente na indústria.

Os resultados no aumento da área superficial, obtidos a partir dos dados de adsorção calculados pelo método BET para o produto obtido são apresentados nas Tabelas 2 e 3. A interpretação é obtida quando são analisados os valores das áreas superficiais e dos volumes dos poros dos materiais, que são apresentados. Comparando-se os três materiais sem tratamento químico e térmico, com tratamento químico e térmico, e uma sílica comercial utilizada pela indústria de óleos, verifica-se que a sílica com tratamento apresenta valores maiores de área superficial específica. A área superficial específica, para a maioria das amostras, apresentou-se crescente com relação ao tamanho de partícula, estando de acordo com Borges et. al.⁽²⁾ Este comportamento assegura grande diferença na adsorção de diversas substâncias como água, óleo, entre outros. Comparando-se estes dados com os resultados encontrados por Borges et al.,⁽²⁾ a mesma encontra-se adequada de acordo com a especificação requerida pela indústria para a utilização do mesmo como um material comercial como adsorvente, preservando a integridade física do material e garantindo as propriedades do produto submetido à adsorção.

**Tabela 2-** Medida de área superficial e poros da sílica microcristalina sem e com tratamento químico e térmico em comparação com a sílica comercial utilizada nos testes

Método de Ensaio	Sílica Microcristalina sem tratamento	Sílica Microcristalina com tratamento	Sílica Comercial (m ² /g)
MultiPontos BET	4.912e+00 m ² /g	5.554e+00 m²/g	5.573e+02
BJH – Método de superfície cumulativa de dessorção	4.321e+00 m ² /g	4.621e+00 m²/g	3.301e+02
DH – Método cumulativo de dessorção por área superficial	4.402e+00 m ² /g	4.707e+00 m²/g	3.388e+02
NLDFT – área superficial cumulativa	4.579e+00 m ² /g	4.536e+00 m²/g	4.019e+02

Tabela 3 – Dados de volumes dos poros

Método de Ensaio	Sílica Microcristalina sem tratamento (cm ³ /g)	Sílica Microcristalina com tratamento (cm ³ /g)	Sílica Comercial (cm ³ /g)
Volume total de poros por raio inferior a 185.11Å at P/Po = 0.945303	1.131e-02	1.255e-02	2.843e-01
BJH - volume de poros por Metodo de dessorção cumulativa	7.807e-03	8.528e-03	3.177e-01
DH - Volume de poros por método de dessorção cumulativa	7.661e-03	8.369e-03	3.136e-01
HK – Volume de poros por método cumulativo	2.001e-03	2.226e-03	2.251e-01
SF Volume de poros por método cumulativo	2.043e-03	2.279e-03	2.314e-01
NLDFT Volume de poros por método cumulativo	8.436e-03	8.992e-03	4.484e-01

Está evidenciado nas Tabelas, conforme comparação, que a sílica microcristalina com tratamento possui qualidade superior à sílica utilizada pela indústria, respeitando assim, a especificação para seu uso em processos e para utilização visando fins comerciais.

Conforme os dados, realizou-se então a simulação, da etapa de pré-capa que consiste na adsorcao pela sílica e filtragem pela terra diatomacea. A mistura selecionada foi processada seguindo os procedimentos da indústria de processamento e refino de óleos: filtragem para retirada de sólidos presentes no óleo, mistura em reator para preparação, centrifugação e filtragem pré-capa.



O processo de reação, filtração e a mudança do aspecto no produto utilizado pode ser visualizado nas Figuras 7 a 11 e foi realizado conforme metodologia utilizada por uma empresa do setor de óleos.



Figura 7 – Óleo degomado.



Figura 8 – Aquecimento.



Figura 9 – simulação de reator.



Figura 10 - - Filtragem.

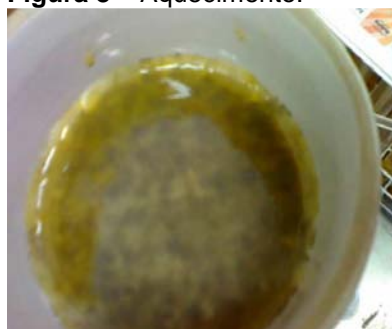


Figura 11 - Formação da pré-capa.



Figura 12 – óleo filtrado.

Pelo aspecto do óleo obtido (Figura 11 em relação à Figura 7), nota-se a clarificação e remoção de impurezas do mesmo, após a simulação do processo, utilizando a sílica microcristalina obtida através do processo químico e térmico proveniente do resíduo de lapidação das pedras ágatas.

4 CONCLUSÃO

A sílica microcristalina em estudo demonstra ter um potencial tecnológico como matéria-prima para produção de um adsorvente que pode ser utilizado para vários fins, como por exemplo, no refino de óleos lubrificantes, óleos vegetais ou biodiesel. Os resultados do processo evidenciam a potencialidade de utilização deste resíduo, após tratamento adequado com carbonato de cálcio, de substituir o elemento adsorvente, ou pelo menos ser utilizado de maneira parcial, diminuindo assim a geração de resíduos, e também trazendo um retorno econômico para as empresas do setor.

Testes mais aprofundados estão sendo realizados na sequência deste trabalho com objetivo de confirmar os dados obtidos e sua utilização em escala industrial.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo auxílio financeiro (Edital Universal MCT/CNPq 2009, processo nº481158/2009-0) e pelas bolsas de pesquisa (doutorado e PIBIC).

REFERÊNCIAS

- 1 PRADO, A.G.S; MARIA E. A.; PADILHA, M.P.; Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel Obtida de Areia. *Química Nova* vol.3; pg. 544; 2005.
- 2 Borges, I. C. ; Mendonça, R.; Macedo, W. A. A.;Sousa M. B., Funcionalização superficial da sílica mesoporosa: efeito do solvente no comportamento de adsorção. Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear- CDTN/CNEN, Trabalho apresentado no 17^o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.
- 3 PREFEITURA MUNICIPAL DO SALTO DO JACUÍ (PMSJ), Salto do Jacuí: Capital Mundial das Pedras Águas, Salto do Jacuí, RS, disponível em <http://www.rotadasterras.com.br/saltodojacui>, acessado em 06/12/2009.
- 4 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS Amostragem de Resíduos Sólidos NBR 10007. Rio de Janeiro, 2004.
- 5 GOMES, L. G. Estudo da caracterização física e da biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários, Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos – USP, 167p., 1989.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS Rochas e solos. NBR 6502, Rio de Janeiro, 1995.
- 7 BELMONTE, E., P.; Espectrometria por fluorescência de Raios X por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo; Dissertação (Mestrado em Engenharia- UFRJ); Rio de Janeiro, Brasil, março de 2005.
- 8 PICON, C.A.; ALMEIDA, E.F.; OLIVEIRA, N.T.C.; GUASTALDI, A.C. Caracterização de superfícies de titânio irradiadas com laser Nd:YAG e depositadas com hidroxiapatita. 17^o BECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Nov. 2006.
- 9 SUZUKI, E. (2002). High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium. *Journal of Microscopy* 208 (3): 153–157.
- 10 Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- 11 E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. *Química Nova* vol.25 nº6 São Paulo Nov./ dez. 2002.