

INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO SI/AL E DO TEMPO DE SÍNTESE NA FORMAÇÃO DE ZEÓLITAS OBTIDAS A PARTIR DE ESCÓRIAS SALINAS

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.8.25.V-002>

Magali Teresinha Ritter*, Isabel Padilla, María Ángeles Lobo-Recio, Maria Eliza Nagel-Hassemer, Aurora López-Delgado

* Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Reitor João David Ferreira Lima, 88.040-900, Florianópolis, SC, Brasil – magali.ritter@posgrad.ufsc.br

RESUMO

As escórias salinas, resíduos gerados pela indústria de alumínio secundário, representam um grave problema ambiental devido às suas características tóxicas, inflamáveis e reativas. No entanto, por serem ricas em alumínio, essas escórias podem ser aproveitadas como matéria-prima alternativa para a produção de zeólitas, materiais porosos com ampla aplicação industrial, como na catálise e no tratamento de efluentes. Visando uma produção mais sustentável, também se busca substituir fontes convencionais de silício por resíduos ricos nesse elemento, como as cinzas de casca de arroz (CCA), que são abundantes e de baixo custo.

Nesse contexto, o estudo propõe a síntese de zeólitas tipo NaP a partir da combinação de escórias salinas de alumínio e CCA, utilizando um processo hidrotérmico de baixa complexidade e sob condições moderadas. O objetivo principal foi analisar como a relação silício/alumínio (Si/Al) e os tempos de síntese influenciam a cristalização do material. Os resultados indicam que é possível obter zeólitas altamente cristalinas com essa abordagem, promovendo avanços em sustentabilidade, economia circular e simbiose industrial.

Essa estratégia permite transformar resíduos perigosos em insumos valiosos para o tratamento de outros resíduos, como efluentes líquidos, fechando um ciclo produtivo ambientalmente responsável e alinhado aos princípios da sustentabilidade.

PALAVRAS-CHAVE: zeólitas à base de resíduos, síntese hidrotermal, resíduos perigosos, escórias salinas, cinzas de casca de arroz.

ABSTRACT

Salt slag, the waste generated by the secondary aluminum industry, represents a serious environmental problem due to its toxic, flammable and reactive characteristics. However, because they are rich in aluminum, these slags can be used as an alternative raw material for the production of zeolites, porous materials with wide industrial applications, such as in catalysis and effluent treatment. With a view to more sustainable production, the aim is also to replace conventional sources of silicon with residues rich in this element, such as rice husk ash (RHA), which is abundant and inexpensive.

In this context, the study proposes the synthesis of NaP-type zeolites from a combination of aluminum salt slag and CCA, using a low-complexity hydrothermal process under moderate conditions. The main objective was to analyze how the silicon/aluminum (Si/Al) ratio and synthesis times influence the crystallization of the material. The results indicate that it is possible to obtain highly crystalline zeolites with this approach, promoting advances in sustainability, circular economy and industrial symbiosis.

This strategy makes it possible to transform hazardous waste into valuable inputs for the treatment of other waste, such as liquid effluents, closing an environmentally responsible production cycle in line with the principles of sustainability.

KEY WORDS: waste-based zeolites, hydrothermal synthesis, hazardous wastes, salt slag, rice husk ash.

INTRODUÇÃO

As escórias salinas geradas pela indústria de alumínio secundário representam um grave problema ambiental. As enormes quantidades desse resíduo produzidas durante o processo de reciclagem de alumínio, combinadas às suas características tóxicas, reativas, inflamáveis e lixiviáveis, tornam seu gerenciamento um grande desafio (LÓPEZ-DELGADO et al., 2020). No entanto, a composição rica em alumínio das escórias salinas as torna excelentes candidatas a matéria-prima não convencional para a fabricação de zeólitas.

As zeólitas são aluminossilicatos com uma estrutura regular porosa e propriedades únicas que têm sido amplamente empregadas em inúmeras aplicações industriais, como processos de catálise, descontaminação de gases e remediação de

águas e efluentes (LOBO-RECIO et al., 2021). Sua crescente demanda, aliada à necessidade de preservar os recursos naturais e minimizar os impactos ambientais associados à sua produção, proporciona o cenário ideal para a produção de zeólitas a partir desses resíduos. Considerando a composição das zeólitas à base de alumínio e silício, diversos outros resíduos têm sido estudados como precursores do silício necessário à sua formação. Dentre esses materiais, as cinzas de casca de arroz (CCA) representam um precursor ideal devido ao seu alto teor de silício, ampla disponibilidade e custo praticamente nulo.

Nesse contexto, o presente estudo relata a síntese de zeólitas a partir da combinação única desses dois resíduos, as escórias salinas de alumínio e as CCA, por meio de um processo hidrotérmico em condições moderadas.

OBJETIVOS

O objetivo principal do estudo foi avaliar o efeito da relação Si/Al e dos tempos de síntese aplicados sob o processo de cristalização das zeólitas do tipo NaP obtidas.

A síntese hidrotérmica de poucas etapas utilizada, combinada com as condições moderadas empregadas para obter zeólitas altamente cristalinas, representa um grande avanço em termos de sustentabilidade, economia circular e simbiose industrial, agregando valor e criando novas alternativas para o gerenciamento de resíduos prejudiciais ao meio ambiente. A aplicação desses materiais provenientes de resíduos para o tratamento de outros resíduos, como em processos de adsorção de vários tipos de efluentes, permite fechar um ciclo totalmente apoiado nos pilares da sustentabilidade, tão necessários hoje e no futuro.

METODOLOGIA

A principal matéria-prima para a síntese das zeólitas foi a escória salina, usada como fonte de alumínio. A amostra recebida consistia em um sólido granular cinza-escuro, com tamanhos de grãos variando entre 1 e 4 mm. Para aportar o conteúdo de silício requerido à formação das estruturas das zeólitas, foram utilizadas as CCA. A CCA consistia em um sólido em pó escuro com tamanho de grão <1 mm. A fluorescência de raios-X (FRX), em um Espectrofotômetro de Dispersão de Comprimento de Onda (Bruker, S8 Tiger), foi aplicada para determinar a composição química dos resíduos e das zeólitas sintetizadas. A caracterização mineralógica foi realizada em um Difractômetro Avançado Bruker D8 por difração de raios-X (DRX), usando radiação CuK com uma taxa de varredura de 0,5 s por etapa em um intervalo $2\theta = 5-60^\circ$.

A primeira etapa consistiu na dissolução alcalina das CCA. As zeólitas foram então sintetizadas por meio de um processo hidrotérmico de etapa única em um reator de autoclave revestido de Teflon. As escórias salinas (resíduo sólido), a solução de silicato extraída das CCA, a solução de NaOH (1 M) e a água destilada, nas quantidades necessárias, foram colocadas ao mesmo tempo no reator e mantidas sob constante agitação. Diferentes relações Si/Al (2 a 6) e tempos de síntese (1 a 24 horas) foram testados. Todos os experimentos foram realizados a uma temperatura hidrotérmica fixa de 110 °C. Após a síntese, os produtos sólidos foram filtrados, lavados com água destilada e secos a 100 °C.

RESULTADOS

O padrão DRX dos resíduos sólidos é apresentado na **Figura 1**. O perfil mineralógico da escória salina (**Figura 1a**), consistente com sua composição química, mostra o teor de alumínio (35 wt%) distribuído em diferentes fases, principalmente corindo (Al_2O_3), nitreto de alumínio (AlN) e espinela (Al_2MgO_4) (ver ampliação da **Figura 1a**). A escória salina exibe picos pronunciados relacionados ao cloreto de sódio, devido à elevada quantidade de sal usada no processo de fusão da sucata para recuperação do alumínio. O padrão de DRX da CCA (**Figura 1b**) exibe o perfil característico da cristobalita (SiO_2) como a única fase cristalina.

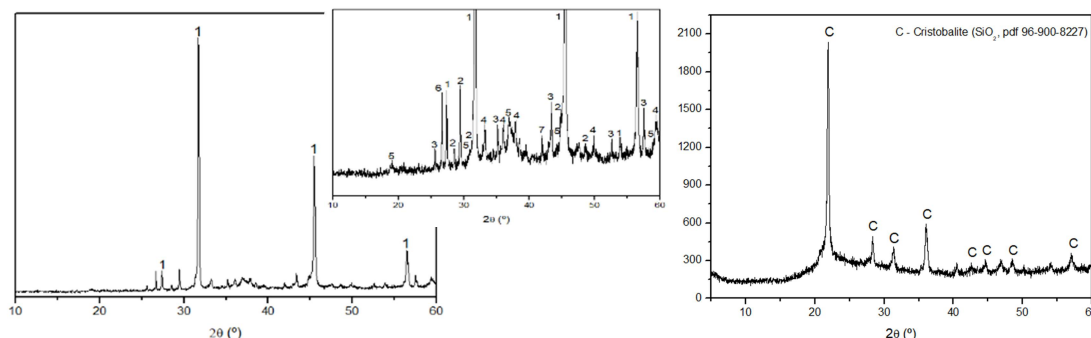


Figura 1: Padrão DRX da: a) escória salina (1 = halita (NaCl, pdf 96-430-0181), 2 = nitrito de sódio (NaNO₂, pdf 96-152-8101), 3 = corindo (Al₂O₃, pdf 96-900-9672), 4 = nitreto de alumínio (AlN, pdf 96-901-1658), 5 = espinela (Al₂MgO₄, pdf 96-900-2098), 6 = quartzo (SiO₂, pdf 96-153-6390), 7 = periclase (MgO, pdf 96-900-6763) e b) CCA (C = cristobalita). Fonte: Autora do Trabalho.

Os padrões de DRX das amostras (relação Si/Al = 4) sintetizadas em diferentes condições experimentais de tempo são apresentados na **Figura 2**. No difratograma da amostra submetida a 1 hora de tempo de reação (**Figura 2a**), embora não completamente amorfo, nenhuma fase cristalina correspondente a qualquer tipo de zeólita pode ser identificada, indicando que esse período de tempo não foi suficiente para a reação dos resíduos. Já as amostras sintetizadas a 3 e 6 horas, **Figura 2b** e **2c** respectivamente, exibiram um perfil de difração característico da zeólita tipo P (NaP, Na₆Al₆Si₁₀O₃₂·12H₂O, tetragonal). Essa fase apresenta picos bem estreitos e definidos com a reflexão mais intensa centrada em 28° (2θ). Embora a amostra sintetizada em 6 horas tenha apresentado picos ligeiramente mais intensos, pode-se afirmar que o tempo de síntese de 3 horas já é adequado para que, nessas condições, ocorra a completa reação da escória salina e das CCA, e a formação de uma zeólita NaP altamente cristalina.

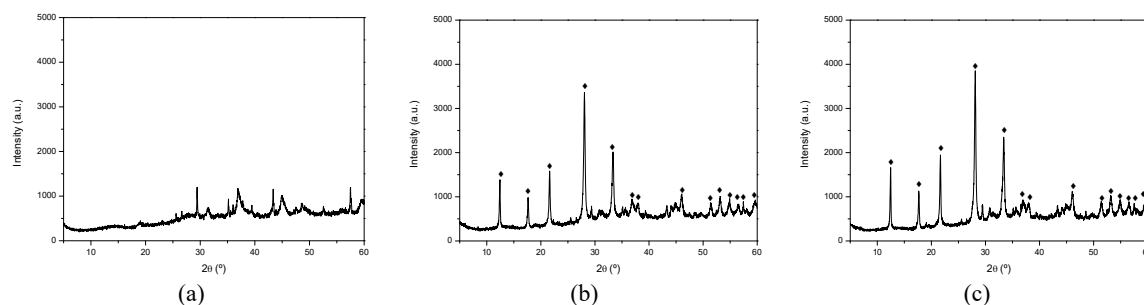


Figura 2: Padrão DRX das zeólitas sintetizadas em diferentes tempos de reação: a) 1 hora, b) 3 horas, e c) 6 horas (♦ = zeólita NaP, arquivo de referência ICDD PDF = 39-0219). Fonte: Autora do Trabalho.

Na **Figura 3** são apresentados os perfis de difração dos materiais produzidos durante 6 horas de ensaio a partir de diferentes relações Si/Al. O perfil de difração da amostra sintetizada usando uma relação Si/Al igual a 2 (**Figura 3a**), não correspondeu a nenhum tipo de zeólita. Assim como ocorreu em tempos de reação muito curtos (**Figura 2a**), a baixa proporção Si/Al prejudicou o desenvolvimento do processo de nucleação e cristalização dos materiais zeolíticos. A partir das **Figura 3b** e **3c**, praticamente não são notadas diferenças nos padrões DRX das amostras que utilizaram relações Si/Al de 4 e 6. Ambos os difratogramas são consistentes com a zeólita NaP, com picos nítidos, muito estreitos e bem definidos, que indicam a elevada cristalinidade das zeólitas obtidas. Isso demonstra que a reação de formação das zeólitas tem lugar a partir da relação adequada Si/Al, e que o excesso de Si não prejudicou nem favoreceu o processo de cristalização dos materiais.

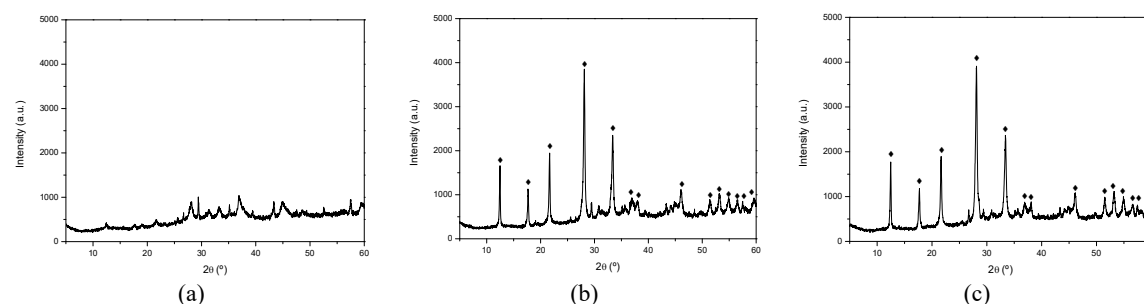


Figura 3: Padrão DRX das zeólitas sintetizadas em diferentes relações Si/Al: a) 2, b) 4 e c) 6 (♦= zeólita NaP, arquivo de referência ICDD PDF = 39-0219). Fonte: Autora do Trabalho.

CONCLUSÕES

A síntese baseada em resíduos levou à formação de zeólitas NaP altamente cristalinas. A grande influência da relação Si/Al foi evidente, afetando os processos de nucleação e crescimento dos cristais de zeólita. O aumento do tempo de reação promoveu a completa reação dos resíduos, levando ao desenvolvimento de fases zeolíticas mais cristalinas.

A conversão de resíduos em zeólitas pode ser considerada uma alternativa sustentável para o gerenciamento de resíduos, gerando materiais de valor agregado com aplicações promissoras, reduzindo os custos do processo e contribuindo muito para a preservação ambiental e a economia circular.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lobo-Recio, M. Á. et al. Highly efficient removal of aluminum, iron, and manganese ions using Linde type-A zeolite obtained from hazardous waste. **Chemosphere**, v. 267, p. 128919, mar. 2021.
2. López-Delgado, A. et al. Zero-waste process for the transformation of a hazardous aluminum waste into a raw material to obtain zeolites. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120178, maio 2020.