



Desenvolvimento de materiais adsorventes a partir de resíduos industriais

Development of adsorbent materials from industrial waste

Richard de Albuquerque Felizola Romeral¹, Alesandro Bail²

RESUMO

Este estudo utilizou a coprecipitação para transformar resíduos industriais em materiais lamelares, com potencial aplicação na dessulfurização do biogás. Alguns parâmetros foram ajustados como razão molar ferro/alumínio, tempo e temperatura de reação. Os materiais resultantes foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram a viabilidade de produzir materiais lamelares a partir de resíduos industriais, com diferentes condições de síntese afetando sua composição e estrutura. Esses materiais apresentaram propriedades promissoras, como potencial de adsorção e estabilidade térmica. Este estudo demonstra a transformação de resíduos industriais em materiais de valor agregado, alinhando-se aos princípios da sustentabilidade e da química verde. Com isso, contribui para a gestão responsável de resíduos e o desenvolvimento de materiais avançados a partir de fontes secundárias.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorvente; dessulfurização; resíduos industriais.

ABSTRACT

This study used coprecipitation to transform industrial waste into layered materials, with potential application in biogas desulfurization. Some parameters were adjusted such as iron/aluminum molar ratio, reaction time and temperature. The resulting materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicated the feasibility of producing lamellar materials from industrial waste, with different synthesis conditions affecting their composition and structure. These materials showed promising properties, such as adsorption potential and thermal stability. This study demonstrates the transformation of industrial waste into value-added materials, in line with the principles of sustainability and green chemistry. In doing so, it contributes to responsible waste management and the development of advanced materials from secondary sources.

KEYWORDS: Adsorbent; desulfurization; industrial waste.

INTRODUÇÃO

A gestão apropriada de resíduos industriais é uma das principais preocupações da sociedade atual, devido aos impactos significativos na saúde humana e no equilíbrio ecológico. No Brasil, apenas 24% dos resíduos industriais passam por tratamento adequado, com a maioria (76%) sendo depositada em aterros (AMADO JR, 2011).

Acerca dos descartes desses rejeitos industriais, o reaproveitamento está se tornando uma alternativa que tem dado certo em vários países (LI et al., 2016) e isto se deve a alguns fatores como o esgotamento de matérias primas, aumento significativo da quantidade de resíduos gerados e também consequentemente a tentativa de se ter um valor agregado maior em tais resíduos (CASTRO et al., 2012). Ademais, em consonância com os princípios mencionados e somado com a ideia de economia circular e na tentativa de reutilização de recursos minerais, muitos estudos estão buscando valorizar resíduos que

¹ Bolsista Fundação Araucária/UTFPR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: richardfelizola@gmail.com. ID Lattes: 0285766974912471.

² Docente do Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, Brasil. E-mail: alebail@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1280246965220928>.



contêm metais, com o objetivo de remover, recuperar e transformá-los tais metais em novos produtos (MATLIN et al., 2020). Somado a isso, materiais lamelares, com alta capacidade de troca iônica e superfície hidrofílica altamente hidroxilada, têm se destacado em campos como processos catalíticos e adsorção (SERON E DELORME, 2008), sendo sua síntese podendo advir de resíduos industriais contendo metais, por exemplo.

O objetivo deste estudo é a produção de compostos lamelares contendo ferro obtidos a partir resíduos industriais para testes preliminares de dessulfurização do biogás.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS, REAGENTES E SÍNTESE

A fonte de ferro (RAD) foi fornecida por uma empresa do setor galvanotécnico. Os teores de metais foram previamente determinados (CUNHA et al., 2021). A fonte de alumínio foi fornecida por uma empresa do setor de reciclagem química com teor de óxido de alumínio (massa/massa) de 11 a 13%. Também foi utilizado NaOH P.A. da marca Neon e com pureza superior a 98%.

Adotou-se o método de coprecipitação (REICHLE, 1986), amplamente reportado na literatura. Os experimentos foram realizados com três parâmetros essenciais: razão molar ferro/alumínio, tempo e temperatura de reação. Utilizou-se 50 mL de RAD e pH após síntese ajustado em 10. Temperatura de secagem na estufa 75 °C por 24 h.

O procedimento de síntese foi o seguinte: Em um béquer foram adicionados 50 mL do RAD e aquecido sob agitação magnética. Aguardou-se a temperatura estabilizar. Com a proporção molar de 2:1 (Fe:Al), adicionou-se a soda aluminizada sob agitação magnética constante (600 rpm). O pH foi ajustado em 10 com solução de NaOH 1M. A solução foi mantida sob a mesma agitação de acordo com o tempo apontado para cada síntese. Posteriormente, o material foi filtrado sob vácuo com bomba de sucção e lavado com água destilada até pH 7. Após lavagem e filtração, o material foi transferido para estufa a 75 °C e deixado por 24 h para secagem. Após isso, o material foi macerado, pesado, peneirado para reter os grânulos entre 75-150 μm . O planejamento das reações, bem como suas condições podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento das reações (Autoria própria).

Identificação	Experimento	Condições		
		$V_{\text{NaOH-Al}}^3$ (mL)	$TP_{\text{reação}}^4$ (h)	Temperatura (°C)
MAT-1	1	35	4	60
MAT-2	2	35	4	25
MAT-3	3	35	0,5	60
MAT-4	4	35	0,5	25
MAT-5	5	25	4	60
MAT-6	6	25	4	25
MAT-7	7	25	0,5	60
MAT-8	8	25	0,5	25

Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

³ Volume de NaAlO_2 utilizado na reação em mL.

⁴ Tempo de reação em horas.

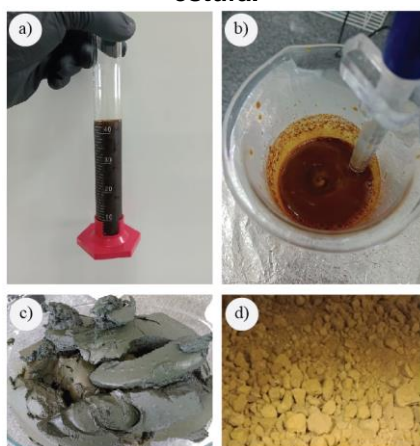
CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

O material, após a síntese foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX) em um difratômetro de raios X do modelo D2 PHASER, Bruker; janela de operação de 5 a 80° (2θ) e incremento de 2° min⁻¹. O material foi também submetido à caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizada em um equipamento TESCAN, modelo MIRA 3 LMU, Brno, República Checa, operando a 15 kV. Os testes de adsorção foram realizados em coluna de leito fixo com 100 mg de adsorvente e vazão de biogás sintético (60% CH₄, 39,7% CO₂ e 0,3% H₂S) de 50 mL min⁻¹ ajustada com um bolhometro de vidro, com fluxo descendente e a presença de H₂S foi monitorada com um sensor eletroquímico modular tipo SGTP, marca Akso, na faixa de 0,1 a 100 ppm. Os experimentos foram conduzidos até o sensor indicar 10 ppm de H₂S. Os cálculos de capacidade de adsorção foram feitos considerando comportamento de gás ideal à 25 °C e 1 atm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese foi realizada com o método da coprecipitação, sendo esta considerada inovadora para a síntese de materiais lamelares e para o tratamento de resíduos contendo metais. A Fig. 1 representa as etapas gerais da síntese. Durante a reação o processo passa por diversas cores diferentes entre a síntese e a secagem. Isso ocorre porque os complexos que contém íons de ferro (Fe²⁺) coordenados aos ligantes cloro [FeCl₄]²⁻ e água [Fe(H₂O)₆]²⁺ apresentam cor verde em solução aquosa devido o meio ácido do RAD contribuir para a estabilização dos íons Fe²⁺ (MORGAN E LAHAV, 2007). Posteriormente, com a oxidação e secagem o material atinge a cor marrom-alaranjada.

Figura 1 – Etapas de síntese dos materiais. A) Resíduo ácido contendo metais; B) Adição de soda aluminizada durante agitação vigorosa; C) após filtração à vácuo; D) Após etapa de secagem em estufa.



Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

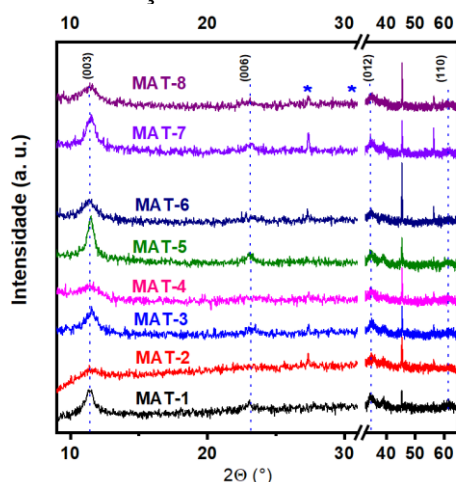
Foram obtidos oito materiais com o mesmo princípio de síntese e todos obtiveram massa média de 29 a 34 gramas.

Em relação a caracterização por DRX, os valores de referência mais comuns para hidrotalcita sintetizada de magnésio e alumínio associado aos ângulos, intensidade de

picos e planos de difração foram analisados com o perfil registrado no cartão número 22-0700 do International Crystallography Diffraction Database (ICDD) e foram identificados como os planos cristalográficos (003), (006) e (012) da estrutura lamelar.

Abaixo estão os dados encontrados, onde os ruídos foram retirados afim de mostrar somente os picos pertencentes ao material lamelar. A Fig. 2 representa os resultados dos difratogramas de raios X para os HDLs sintetizados em condições de temperaturas, tempo de razão distintas.

Figura 2 – Padrões de difração de raios X dos materiais sintetizados

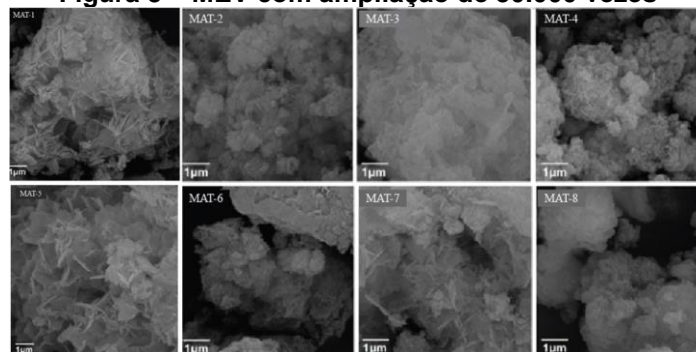


Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

Se for comparado os picos que existem em hidrotalcitas sintetizadas pela literatura com os dados encontrados, foram identificados os picos referentes aos planos de difração que condizem com os picos típicos da estrutura do material. Vale ressaltar que foi observado um pico intenso em $31,72^\circ$ (2θ), referente à contaminação com NaCl remanescente da neutralização.

Por fim, a análise de MEV revela imagens ampliadas de 2.000 a 50.000 vezes evidenciando a formação de um material estruturado em lamelas. Todos os materiais sintetizados obtiveram estruturas semelhantes (Fig. 3).

Figura 3 – MEV com ampliação de 50.000 vezes



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Ao analisar a Figura 3, percebe-se que tais estruturas lamelares foram apresentadas de forma semelhante com alguns artigos publicados (REBELO et al., 2012). Ademais, é



possível observar que os materiais entre eles não apresentam um padrão organizacional das lamelas e isto condiz com a baixa cristalinidade vista no DRX. Também pode ser visto uma semelhança entre os MAT1, MAT 3, MAT 5 e MAT 7, os quais foram sintetizados com aquecimento, o que contribuiu para uma maior cristalinidade em relação aos materiais sintetizados à temperatura ambiente, fator que pode ser observado também nas análises do DRX.

A capacidade de adsorção do HDL de ferro foi monitorada em coluna de leito fixo e atingiu 92 mg de H_2Sg^{-1} . Para efeito de comparação, o carvão ativado comercial (marca Quimidrol), com área específica de $320 m^2g^{-1}$ atingiu de 30 a 40 H_2Sg^{-1} em experimentos realizados nas mesmas condições experimentais. No caso do HDL de ferro a adsorção deve ser predominantemente química pela formação de espécies de sulfeto de ferro. Estudos mais aprofundados estão sendo realizados e a regeneração do material está sendo estudada no momento.

CONCLUSÃO

Foi possível produzir materiais lamelares a partir de resíduos industriais, adaptando o método de coprecipitação. A caracterização dos materiais revelou variações na composição e estrutura de acordo com as condições de síntese. Embora não altamente cristalinos, esses materiais apresentaram resultados satisfatórios considerando sua origem complexa na indústria de tratamento de superfície. O MAT-5 foi o mais cristalino, indicando potencial como adsorvente, sendo esta uma de suas possíveis aplicações. A análise revelou uma estrutura lamelar com predominância de íons cloreto devido ao resíduo industrial. A organização nas lamelas variou nas amostras, explicando a baixa cristalinidade observada por DRX. Os resultados preliminares de dessulfurização mostram que o material possui elevada capacidade de adsorção de H_2S removido de biogás sintético. Essa abordagem baseada em valorização de resíduos pode ser uma estratégia importante para o aumento da sustentabilidade de processos industriais e competitividade de biocombustíveis.

Agradecimentos

Nossos agradecimentos ao programa PIBIT/UTFPR pela oportunidade.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

AMADO JR., O. G. Perfil do setor de tratamento de resíduos. **ABETRE** – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos. 2011.



CASTRO, R.J.S., SOARES, R.A.L., NASCIMENTO, R.M. Produção de revestimento cerâmico semi-poroso com adição de chamote de telhas. **Revista Matéria**, v. 17, n. 4, pp. 1166 –1175, 2012.

CUNHA, T. N. D., TRINDADE, D. G., CANESIN, M. M., EFFTING, L., MOURA, A. A. D., MOISÉS, M. P., ... BAIL, A. Reuse of Waste Pickling Acid for the Production of Hydrochloric Acid Solution, Iron(II) Chloride and Magnetic Iron Oxide: An Eco-Friendly Process. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-12, 2021. doi:10.1007/s12649-020-01079-1

MORGAN, B., LAHAV, O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution-basic principles and a simple heuristic description. **Chemosphere**, v. 68, n. 11, p. 2080-2084, 2007.

N, LI., RURU, HANB., XIAOHUI, LU., “Bibliometric analysis of research trends on solid waste reuse and recycling during”. pp. 1992–2016, **Resources, Conservation & Recycling** 130, pp. 109–117, 2018.

REBELO, M. M., CUNHA, M. V. P. D. O., & CORRÊA, J. A. M. Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto forno. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 883-888, 2012.

REICHLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 135-141, 1986.

SCHNEIDER, S. et al. Os efeitos da pandemia da Covid-19 sobre o agronegócio e a alimentação. **Estudos Avançados (online)**, São Paulo, v. 34, p. 167-188, 2020.

SERON, A.; DELORME, F. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: a valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 5-6, p. 1088-1090, 2008.