

LIGNINA EXTRAÍDA PELO MÉTODO KRAFT COMO AGLOMERANTE PARA A PELOTIZAÇÃO DE ARGILOMINERAL

LIGNIN EXTRACTED BY THE KRAFT METHOD AS A BINDER TO CLAY MINERAL PELLETIZING

Giullia Bertrand Marçano

Aluna de Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas, 7º
período, UFRJ

Período PIBITI/CETEM: janeiro de 2019 a julho de 2020
giubertrand99@gmail.com

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

Karla Mayara Arguelles Simões

Coorientadora, Química Industrial, M.Sc.
ksimoes@cetem.gov.br

RESUMO

Com os números de casos de contaminação química de leitos fluviais cada vez maiores devido a interferência antropológica, estudos para a remoção de íons metálicos são necessários. Uma solução cada vez mais presente é a adsorção utilizando argilominerais. Uma alternativa é a palygorskita que devido a sua elevada área superficial e capacidade de troca catiônica moderada, além dos baixos custos, a tornam um adsorvente viável. Entretanto, sua aplicação direta pode resultar na colmatação dos vasos filtrantes. Por essa razão, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a lignina como um aglomerante para possibilitar sua pelletização, tornando possível sua aplicação em escala industrial. Inicialmente, a palygorskita foi beneficiada sendo submetida a cominuição, moagem a úmido, classificação granulométrica a úmido separando a fração menor que 45µm, seguida por separação magnética a úmido e uma nova separação granulométrica a úmido, seguindo os testes com a fração menor que 20µm. A lignina foi lavada e preparada e sua caracterização se deu por meio da análise de carga superficial (potencial Zeta) e análise de espectroscopia vibracional no infravermelho. O sistema foi pelletizado em disco rígido de 35 cm de diâmetro a 50 r.p.m. e inclinação variável de acordo com um estudo de ângulos. As pelotas foram submetidas a um tratamento térmico e depois estudadas de acordo com sua resistência física a quedas e estabilidade em meio aquoso. Observou-se que a lignina é um aglomerante promissor, entretanto mais testes devem ser realizados e avaliados para melhores conclusões.

Palavras-chave: pelletização, adsorção, lignina.

ABSTRACT

With the numbers of chemical contamination of rivers increasing due to anthropological interference, studies for the removal of metal ions are necessary. An increasingly present solution is adsorption using clay minerals. An alternative is palygorskite which, due to its high surface area and moderate cation exchange capacity, in addition to the low costs, make it a viable adsorbent. However, its direct application can result in the clogging of the filtering vessels. For this reason, the present work aims to evaluate lignin as a binder to enable its pelletizing, making its application on an industrial scale possible. Initially, the palygorskite was benefited by being subjected to comminution, wet grinding, wet granulometric classification separating the fraction less than 45µm, followed by magnetic wet separation and another wet granulometric separation, following the tests with the fraction less than 20µm. The lignin was washed and prepared and characterized by surface charge analysis (Zeta potential) and infrared vibrational spectroscopy

analysis. The system was pelletized on a 35 cm diameter hard disk at 50 rpm and variable inclination according to an angle study. The pellets were subjected to a heat treatment and then studied according to their physical resistance to falls and stability in an aqueous medium. It was observed that lignin is a promising binder, however more tests must be carried out and evaluated for better conclusions.

Keywords: pelletizing, adsorption, lignin.

1. INTRODUÇÃO

Os traços da contaminação química por íons metálicos são cada vez maiores, e suas concentrações aumentam principalmente pelas alterações regulares antropogênicas, como o escoamento industrial, agrícola e doméstico, estações de tratamento de esgoto, atividades de mineração e operações de navegação (CHOWDHURY *et al.*, 2017). Estudos vêm sendo realizados com o propósito de promover descontaminação de ambientes aquáticos.

O processo de adsorção já é uma alternativa, no entanto, a reativação do carvão ativado apresenta algumas dificuldades, e com isso, elevando seu custo para a técnica de adsorção (SILVA, 2018).

A palygorskita é um silicato complexo de magnésio constituído por cristais alongados. Apresenta elevada área superficial quando comparada com outras argilas e elevada sorção. A sua estrutura porosa lhe concede alta área superficial específica e capacidade de troca catiônica moderada, o que é muito benéfico para adsorção de metais potencialmente tóxicos a partir de soluções. (FURLANETTO, BERTOLINO, BRANDÃO, 2016).

Entretanto, uma desvantagem é a sua baixa granulometria que interfere na aplicação direta em altas escalas, o que pode gerar a colmatação de finos nos vasos filtrantes. Com isso, métodos de pelletização são estudados para viabilizar sua aplicação em escala industrial e diversos aglomerantes são testados para melhor aproveitamento e qualidade do processo, como o cimento (FURLANETTO, BERTOLINO, BRANDÃO, 2016) e a cola transparente a base de PVA (MARÇANO, BERTOLINO, SIMÕES, 2019).

Um aglomerante promissor neste processo de pelletização é a lignina, como já estudado anteriormente por Marçano, Bertolino, Simões (2019). Esta é um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorrendo em tecidos vasculares e há diversos tratamentos químicos que são utilizados para romper a estrutura de fibras vegetal e promover o isolamento da lignina como o processo Kraft, Sulfito e Organossolve (DA ROSA, 2015). Este polímero tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos. Além disso, é responsável por proteger os tecidos contra o ataque de microorganismos e pela resistência mecânica dos vegetais (FENGEL & WEGENER, 1984). Esta última função é a responsável pelo interesse na lignina como aglomerante para a pelletização de palygorskita, devido a necessidade de obter uma pelota resistente fisicamente.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa foi avaliar a formação de pelotas de palygorskita por meio da interação com os seguintes aglomerantes: lignina e cera WAX®.

3. METODOLOGIA

Visando concentrar a palygorskita, uma amostra bruta de 28 kg, proveniente do município de Guadalupe-PI, foi submetida ao beneficiamento de acordo com o que foi proposto por Simões, 2017.

A lignina foi fornecida pela empresa Klabin, e obteve um preparo prévio. Foi lavada em um sistema de filtração a vácuo, seca a temperatura 40°C em estufa e depois submetida a moagem em moinho analítico básico, modelo A11, marca IKA.

As medidas de carga superficial (potencial Zeta) da lignina foram obtidas em Equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern no Laboratório da Coordenação de Processos Mineraiis (COPM)

do CETEM. Para a realização das medidas foram preparadas soluções de 0,5 g da amostra em 10 mL de KCl 10^{-3} molar (eletrólito). Os valores de pH foram ajustados utilizando soluções de KOH ou HCl, em uma faixa de 1,5 a 11,0 com auxílio de um titulador potenciométrico acoplado ao sistema para a construção de cada curva. Para a construção da curva ácida foi utilizado HCl 0,5 e 0,1 M, bem como KOH 0,1 M. Já para a curva básica foi utilizado KOH 0,5 e 0,1 M e HCl 0,1 M.

As análises por espectroscopia vibracional no infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro com transformada de Fourier, marca Nicolet 6700 FT-IR, com registros de 4.000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr, no Laboratório de Instrumentos e Pesquisas do Instituto de Química da UFRJ (IQ-UFRJ).

O sistema composto de palygorskita:lignina:WAX® (70:15:15) foi homogeneizado em um quarteador rotativo de finos Rotatory Micro Riffletr QuantaChrome (CDC - QRF-2) e posteriormente pelotizado em disco de diâmetro de 35 cm, tendo como parâmetros operacionais a velocidade de rotação a 35 r.p.m. e o ângulo de inclinação variável de acordo com um estudo de ângulos para obtenção de melhor rendimento e propriedades do produto. Entre os ângulos testados estão os de 30° , 38° e 45° .

As pelotas produzidas foram dispostas em bandejas para a secagem em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) por 24h. Após este período, elas foram submetidas a secagem em estufa a 60°C por 24h. Estas pelotas serão chamadas de P0 no presente trabalho.

O tratamento térmico foi realizado em mufla da marca JUNG e modelo LF0061201, submetendo as pelotas em três temperaturas, as quais foram 100° , 200° e 300°C , e serão chamadas de P100, P200 e P300 respectivamente. Para cada temperatura, as pelotas foram dispostas a três períodos distintos, sendo eles de 30, 60 e 90 minutos.

As pelotas foram submetidas ao teste de estabilidade em meio aquoso, sendo observadas tanto imediatamente, e em caso de não desagregação, observadas também no período pós 24h. Para avaliar o número de quedas, as pelotas foram dispostas e soltas a uma altura de 45 cm até apresentar fissuras perceptíveis ou desintegrar-se. O número de quedas é determinado para cada pelota e o resultado deste parâmetro é obtido por meio da média de 10 pelotas na faixa de 3,36 a 5,60 mm (MAIA, 2011).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando a lignina entrava em contato com o meio aquoso para a realização do processo de pelotização, foi observada a formação de uma camada com textura plástica. Tal camada dificultava a pelotização por sua característica aderente o que gerava uma perda elevada de material nas paredes do disco rígido. Essa problemática pode estar relacionada ao método de extração Kraft do material, devido a adição de sulfeto de sódio (Na_2S) (DA SILVA, 2019). Portanto, todo o polímero foi lavado visando a retirada dos resíduos e seco em temperatura de 40°C .

No gráfico da Figura 1 é possível observar que a carga superficial da lignina é essencialmente negativa em toda a faixa de pH estudada. Isso corrobora com a sua aplicação, dado que o objetivo é utilizá-la em um sistema que adsorverá íons metálicos que possuem cargas positivas. Logo, além da resistência promovida ao sistema, este aglomerante poderá contribuir com a capacidade adsortiva das pelotas.

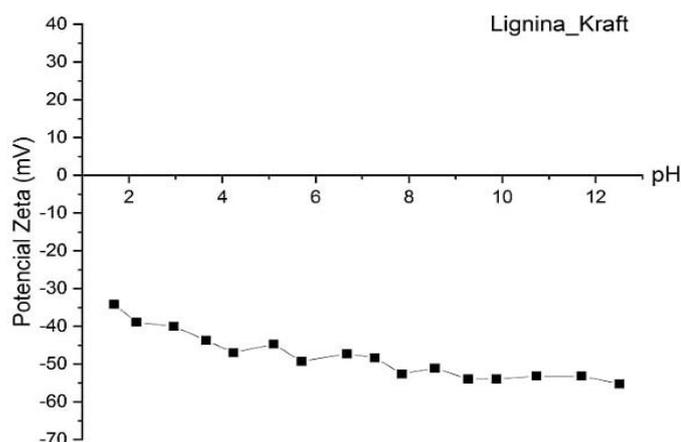


Figura 1: Medidas de carga superficial em função do pH da amostra de lignina.

O espectrograma apresentado na Figura 2 assinala uma banda de 3.436 cm^{-1} referente ao estiramento O-H, o qual é raramente encontrado na lignina, indicando assim uma possível alteração em sua estrutura pelo método extrativo, o que já é normalmente previsto. É assinalada também a banda em 2.936 cm^{-1} , referente ao estiramento C-H do grupo metílico. O sinal em 1.702 cm^{-1} indica uma carbonila conjugada com um ácido carboxílico ou um éster, sendo característicos nas gramíneas (eucalipto). É de se esperar nessa categoria as bandas 1.123 cm^{-1} e 832 cm^{-1} , também assinaladas no espectrograma. Os sinais 1.597 cm^{-1} , 1.509 cm^{-1} e 1.422 cm^{-1} são referentes ao esqueleto aromático da lignina (DA SILVA, 2019). Os resultados explicitados foram de acordo com o esperado, entretanto, precisam ser corroborados por meio de outras técnicas como o RMN.

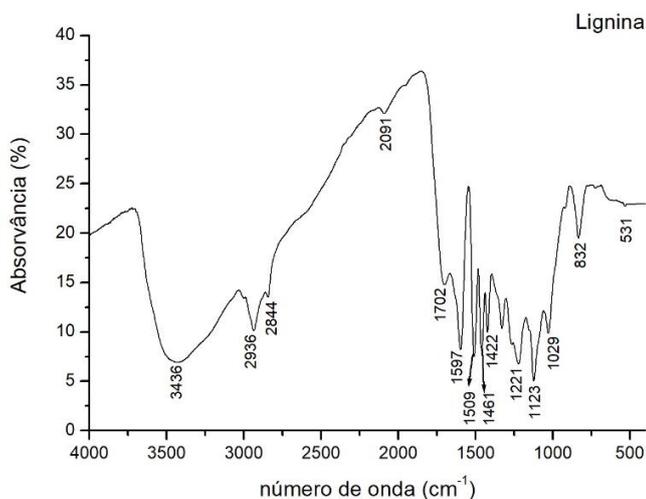


Figura 2: Espectrograma de infravermelho da lignina.

Visando maior rendimento do material e melhor qualidade das pelotas, ângulos para o disco rígido para a pelletização foram testados. Entres os ângulos de 30° , 38° e 45° , o com melhor aproveitamento foi o de 30° , visto que foi o que apresentou menor aderência do material nas paredes do disco rígido e o que as pelotas ficaram com o formato mais próximo de esferas, principalmente tratando-se das menores. Portanto, a pesquisa seguiu com as pelotas oriundas desse parâmetro.

As pelotas P0, quando submetidas ao teste de estabilidade em meio aquoso, desagregavam em poucos minutos. Para isso, o tratamento térmico foi realizado e a pelota que foi tratada em maior temperatura pelo maior período, ou seja, a P300 que foi disposta pelo período de 90 min, foi testada nas mesmas condições. A pelota P0 desagregou imediatamente enquanto a P300 se manteve aglomerada. Observou-se, então, maior estabilidade ao meio aquoso das pelotas devido

ao tratamento térmico realizado, tanto com o resultado imediato quanto pós 24h em contato com o meio. Este teste ainda será realizado utilizando as outras pelotas obtidas.

A partir do tratamento térmico, também foi possível determinar a umidade das pelotas formadas, representadas na Tabela 1.

Tabela 1: Tabela de porcentagem de umidade na pelota de palygorskita, lignina e WAX®.

Tempo de Aquecimento	100°C	200°C	300°C
30 min	1,22%	3,19%	5,37%
60 min	2,48%	3,93%	19,01%
90 min	2,86%	4,17%	16,18%

Os resultados apresentados das pelotas P100 e P200 coincidem com os esperados. Quanto maior a temperatura e tempo de exposição, maior a porcentagem de água retirada do sistema. Já para as pelotas P300, a que ficou disposta por 90 minutos apresentou menor umidade que a disposta por 60 minutos. Estes resultados serão mais bem avaliados por meio da análise termogravimétrica do sistema proposto.

Quanto ao teste do número de quedas, o resultado foi inconclusivo. Isso porque foram feitos inúmeros testes e as pelotas não apresentaram fissuras, sendo muito positivo, pois demonstra a eficiência do processo no que tange a resistência física, tanto para ser aplicada ao processo de adsorção em coluna de leito fixo quanto para eventuais necessidades de transporte.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, observa-se que a lignina oferece maior resistência para as pelotas, principalmente quando realizado o tratamento térmico. Além disso, é um material que pode auxiliar o sistema na adsorção dos íons metálicos e não apenas servir como um aglomerante. Entretanto, a lignina deve ser estudada com maior ênfase, realizando uma melhor caracterização, tanto isolada, como nos sistemas apresentados. Para isso, deve ser realizada a análise térmica, a análise de fisissorção de N₂, Ressonância Magnética Nuclear e a análise de resistência a compressão, sendo este último apenas das pelotas.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Luiz Carlos Bertolino, Fernanda Arruda Nogueira e Karla Arguelles Simões por estarem comigo me apoiando e sempre agregando ao meu conhecimento, além dos conselhos e por toda a ajuda nesse processo. Além disso, sou grata também aos funcionários e técnicos do CETEM por se disporem a nos auxiliar. Agradecimentos também ao SCT e DQI/IQ-UFRJ pela infraestrutura para realização de todas as análises químicas e mineralógicas, assim como ao CNPq pela bolsa de iniciação científica. Um agradecimento especial a professora Thaís Delazare pela doação da lignina, possibilitando o estudo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHOWDHURY, R.; FAVAS, P. J. C.; JONATHAN, M. P.; VENKATACHALAM, P.; RAJA, P.; SARKAR, S. K. **Bioremoval of trace metals from rhizosediment by mangrove plants in Indian Sundarban Wetland. Marine Pollution Bulletin**, v. 124, n. 2, p. 1078-1088, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.047>

DA ROSA, M.P. **Extração de Lignina do resíduo de casca de arroz pelo Método Organossolve**. (Tese de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS) - FURG, 2015.

DA SILVA, F.S. **Estudo de aplicação da lignina com enfoque em fibra de carbono**. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos na universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2019.

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York :Waster & Grugter, 1984. 613p.

FURLANETTO, R. P. P., BERTOLINO, L. C., BRANDÃO, V. S. **Remoção de mercúrio em efluente sintético utilizando palygorskita pelotizada**. In: Jornada de Iniciação Científica, 24. Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: MCTIC, 2016. 5p.

MAIA, E. S. **Pelotização e redução de concentrado magnético**. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUCRIO, 2011.

MARÇANO, G. B.; BERTOLINO, L. C.; SIMÕES, K. M. A. **Pelotização de argilomineral para aplicação como adsorvente de metais tóxicos = Pelletizing of clay mineral for application as adsorbent of toxic minerals**. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTIFICA, 27. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019

SILVA, M.F. **Carvão ativo de caroço de pêssego aplicado na adsorção do azul de metileno em solução aquosa: estudo de equilíbrio**. 2018.

SIMÕES, K.M.A., NOVO, B.L., FELIX, A.A.S., AFONSO, J.C., BERTOLINO, L.C., SILVA, F.A.N.G. **Characterization of Minerals, Metals and Materials**. ed. Springer International Publishing; 2017. Chapter 7, Ore Dressing and Technological Characterization of Palygorskite from Piauí/Brazil for Application as Adsorbent of Heavy Metals, p. 261–67.