



## **Caracterização de sílica microcristalina utilizada a partir do subproduto gerado na lapidação das pedras Águas da Região de Soledade- RS- Brasil**

**Lenisa Veiga Marisco<sup>1</sup>, Daniel Rigon Orellana<sup>2</sup>, Rejane M. Candiota Tubino<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>LEAmet/ PPGEM/ UFRGS (lenisa.marisco@ufrgs.br)

<sup>2</sup> LEAmet/ UFRGS (profim3@hotmail.com)

<sup>3</sup> LEAmet/PPGEM/ UFRGS (rejane.tubino@ufrgs.br)

### **Resumo**

O cuidado com o meio ambiente e a preservação dos recursos renováveis e não renováveis vem adquirindo importância cada vez maior nas organizações, tanto governamentais como as não-governamentais no Brasil. Um dos maiores fatores é a preocupação com a consequência dos danos ambientais. O Rio Grande do Sul é o estado com peso considerável na produção brasileira de pedras ágatas, sendo fundamental para a economia do Alto Uruguai e Salto do Jacuí de onde as gemas são extraídas, e Soledade e Lajeado onde são beneficiadas. Desses processos resulta o grande problema no volume de resíduos gerados sem tratamento e destinação inadequada dos mesmos. Pode-se afirmar que no máximo 65% do peso da ágata bruta são transformados em produto vendável, onde o restante torna-se rejeito que, quando caracterizado, apresenta em sua composição 98% de sílica microcristalina. Este material aponta a possibilidade de obtenção de uma granulometria passante na peneira 200, da série Tyler da ABNT, a qual é necessária para utilização como adsorvente comercial segundo as especificações do produto.

Palavras-chave: sílica microcristalina, adsorvente, Granulometria.

Área Temática: Tema 1 – Resíduos Sólidos;

### **Abstract**

*The environmental care and the preservation of renewable and non-renewable resources has been gaining importance in Brazilian governmental and non-governmental organizations. Main factor is the concern about the consequences of environmental damage. Rio Grande do Sul is the state of considerable relevance in the production of Brazilian agate stones, being fundamental for the region of Alto Uruguai and Salto do Jacuí economy, where the stones are mined, and Soledade and Lajeado, where the stones are transformed into jewelry and decoration objects. From these processes result the problem of waste generation volume, without treatment, and inappropriate disposal. Only 65% of the agate stone is transformed into valuable products. All the rest is waste which, when characterized, presents in composition 98% of microcrystalline silic. This material also shows the possibility of obtaining one granulometry bigger than 200 mesh, which is necessary for utilization as commercial adsorbent, according to the product specification.*

*Key words: microcrystalline silic, adsorbent, granulometry.*

*Subject area: subject 1 – Solid Waste*



## 1 Introdução

Um dos grandes desafios entre os pesquisadores nos últimos anos é a possibilidade de transformar resíduos sólidos (sub-produtos) 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.

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 geram uma grande quantidade de resíduos, que são dispostos muitas vezes de maneira inadequada, e os mesmos, quando caracterizados, apresentam possibilidade de reutilização.

Assim, os resíduos de vários setores industriais que oferecem possibilidades de reutilização com ou sem tratamento, têm recebido uma atenção especial.

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.

A mesma pode ser encontrada nos resíduos das pedras ágatas, podendo constituir em torno de 98% desse resíduo.

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

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

## 2 Revisão Teórica

### 2.1 Pedras ágatas

As informações a seguir foram obtidas junto ao sítio da prefeitura Municipal de Salto do Jacuí- RS (PMSJ, 2009).

**2.1.1 – Definição** - Pode-se definir a ágata como variedade micro cristalina de quartzo. A composição química é a mesma do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) ou óxido de silício, cuja dureza na escala de Mohs situa-se entre 6,5 e 7,0; possui uma densidade relativa de 2,60 – 2,65; não apresenta clivagem (propriedade segundo a qual o mineral pode partir-se ao longo de certos planos); apresenta, quando solicitada, um fraturamento desigual.

**2.1.2 - Ocorrência** - A ágata é um mineral largamente distribuído na crosta terrestre, porém ocorrências econômicas são mais esporádicas. Atualmente a fonte mais importante de ágata é a região sul do Brasil e o norte do Uruguai.

**2.1.3 – Classificação** - Baseia-se fundamentalmente no tamanho da pedra e na coloração da massa, fatores que determinarão o uso da mesma (Tabela 1).



**Tabela 1-** Classificação baseada no tamanho da pedra

Tamanho	Unidade	Nome
Menor que 0,5	Kg	Rolinha
De 0,5 a 1,5	Kg	Rolão
De 1,5 a 3,0	Kg	Cinzeiro
De 3,0 a 8,0	Kg	Segunda
Maior que 8,0	Kg	Primeira

## 2.2 Pedras ágatas no Brasil

O Brasil é dos maiores produtores mundiais de pedras preciosas. Os Estados de maior produção são Minas Gerais e Rio Grande do Sul. As primeiras jazidas no Brasil foram descobertas em 1827, por imigrantes alemães que vieram para o sul do Brasil.

## 2.3 Pedras ágatas no Rio Grande do Sul

Atualmente pode-se citar as ocorrências nos municípios gaúchos de Lajeado e Soledade como históricos, pois aí se iniciaram as extrações de ágata. Como consequência das exigências dos lapidadores estrangeiros, a extração de ágata concentrou-se nas margens do Rio Jacuí, abaixo da barragem de Salto do Jacuí, no Estado do Rio Grande do Sul, uma vez que exclusivamente aí ocorre a ágata tipo “umbu”.

Os demais tipos de ágata são encontrados tanto junto com a ágata “umbu” como pelos campos e banhados, em vários municípios gaúchos com evolução geológica semelhante.

As ágatas gaúchas tem uma gênese especial, apresentam certa porosidade que permite que soluções coradas penetrem entre suas camadas, produzindo cores exóticas com tonalidades variadas conforme o interesse do lapidador.

## 2.4 Beneficiamento das pedras ágatas

O processo industrial compreende basicamente as operações de seleção, corte, britagem, lavagem, desbaste, tingimento e polimento (Figura 1).

Processo	Resíduo
<b>Seleção:</b> As ágatas são selecionadas de acordo com o critério “exportável”;	Ágatas sem qualidade para o beneficiamento convencional;
<b>Corte (pedras acima de 10cm):</b> O corte é feito com discos diamantados, preso sobre um eixo, acionado por uma correia ligada a um motor elétrico, uma morsa para fixar o material e um reservatório com óleo onde o disco é mergulhado durante a operação;	Lama de corte (lodo, sílica microcristalina; e óleo);
<b>Britagem (pedras abaixo de 10cm)</b> (opcional ao corte): Produção de fragmentos de ágatas em um britador de mandíbulas seguido por um classificador <i>trommel</i> ;	Fragmentos de ágata abaixo de 3cm de diâmetro e sílica microcristalina;
<b>Lavagem:</b> O material é deixado imerso na solução de limpeza por um tempo determinado, após o operador esguicha água sob pressão ou escova as peças para completar a limpeza;	Efluente alcalino contendo óleo e detergentes, sílica microcristalina;



<b>Desbaste:</b> Para peças menores utiliza-se abrasivo na forma de pó e tambores (similar a moinho de bolas), para peças maiores são usados abrasivos sob forma de lixa;	Sílica microcristalina com abrasivo
<b>Tingimento:</b> A operação de tingimento inicia-se após o corte ou desbaste e consiste em colocar as peças de ágatas imersas em uma ou suas soluções subsequentes, dependendo da cor;	Efluente altamente contaminado por metais como Fe, Cr e CN e corantes orgânicos (verde brilhante, rodamina B, cristal violeta entre outros);
<b>Polimento:</b> Para as peças maiores facetadas utilizam-se rebolos de feltro com abrasivo, para peças menores utiliza-se os tambores similares aos utilizados no desbaste.	Sílica microcristalina, Trípoli*.

\*Abrasivo carbetto de silício.

**Figura 1-** Processo industrial de beneficiamento das pedras ágatas.

## 2.5 Destinação e tratamento dos resíduos

Para este trabalho foram utilizados os seguintes resíduos:

**Fragmentos de ágatas:** Algumas indústrias menores se especializaram em produzir enfeites e adornos pessoais com fragmentos das ágatas que não apresentam características para confecção de artefatos para exportação. Nestas indústrias há a geração de um resíduo que não serve nem para este fim, o qual foi britado para ser utilizado nesta pesquisa.

**Pó de ágata sem óleo:** De forma geral, o pó de ágata é composto por aproximadamente 98% de  $\text{SiO}_2$  finamente cominuído com 95% abaixo de 74  $\mu\text{m}$ . Este material é utilizado atualmente para preenchimento em aterros. Este material foi utilizado em conjunto aos fragmentos de ágatas na formação da amostra estudada.

## 2.6 Adsorção

Adsorção é um fenômeno interfacial que permite a transferência de compostos orgânicos (adsorvato) e, eventualmente inorgânicos, da fase líquida para uma superfície sólida (adsorvente), ficando nela retida.

## 2.7 Sílica

Dentre os elementos que se encontram na crosta terrestre, o silício aparece como um dos mais abundantes, sendo responsável por cerca de 28% de sua composição, ficando atrás somente do oxigênio que representa um teor de 47% (Greenwood, 1984 apud Vilar, 2007). Porém, 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 (Prado & Padilha, 2005).

Na natureza, a sílica ocorre principalmente como uma fase cristalina, porém, outras fases podem ser formadas de acordo com as condições do meio, sendo dependentes da temperatura, pressão e grau da hidratação (Silca et al., 2002 apud Vilar, 2007).



### **3 Metodologia**

#### **3.1 Coleta de Amostras**

A coleta de amostras foi realizada conforme procedimento descrito pela NBR 10007 (ABNT, 2004) 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 (1989), onde as amostras foram pesadas e anotados os dados sobre o peso da amostra, após este procedimento procedeu-se ao quarteamento da amostra e caracterização dos resíduos. Os mesmos então foram submetidos à homogeneização para uma investigação satisfatória.

#### **3.2 Granulometria**

A granulometria ou 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 (NBR 6502 (ABNT, 1995)).

Logo após a homogeneização descrita em 3.1, foi realizada uma análise granulométrica conforme NBR 6502 (ABNT, 1995), utilizando-se peneiras de 80, 100, 120, 150, 180 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 370rpm, 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 ( $<0,075\text{mm}$ ).

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  $700^{\circ}\text{C}$ , por um período de uma hora, para verificação da mudança na área superficial da mesma.

#### **3.3 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 (Belmonte, 2005).

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 (Belmonte, 2005).



### 3.4 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 (PICON et al., 2006).

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. 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 (Suzuki, 2002).

## 4 Resultados

As amostras coletadas no aterro e diretamente do britador de mandíbula, foram devidamente misturadas e logo após realizado o seu quarteamento.

Depois de realizado o quarteamento e sua homogeneização, a amostra foi submetida a testes para análise de granulometria. Como apenas 30% da amostra original passava na peneira com malha de 200 mesh, houve a necessidade de sua cominuição em moinho planetário. Colocou-se então as amostras dentro do recipiente apropriado para o moinho, juntamente com as esferas onde a amostra foi submetida a uma rotação de 370 rpm a 8 minutos para que a mesma atingisse a granulometria desejada, conforme as Fotos 1 e 2.



Foto 1- Cápsula para moagem.



Foto 2- Moinho planetário.





Posteriormente, submeteu-se a sílica microcristalina, misturada a carbonato de cálcio, a análise térmica em mufla a uma temperatura de 200° C onde a mesma permaneceu durante um tempo de uma hora para calcinação e complexação.

Analizou-se então essa sílica em aparelho de fluorescência de raios X.

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 (Tabela 2). 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 2.

Tabela 2: Análise química elementar por FRX

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

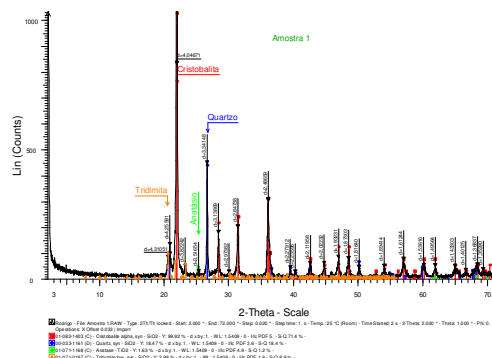


Figura 2: Difração da sílica microcristalina

Realizada a leitura no Microscópio Eletrônico de Varredura, pode-se observar conforme a Foto 3, a mudança na estrutura da amostra conforme a Foto 4, evidenciando a possibilidade de mudança na área superficial da mesma.

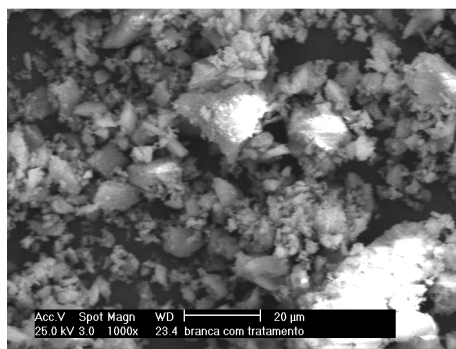
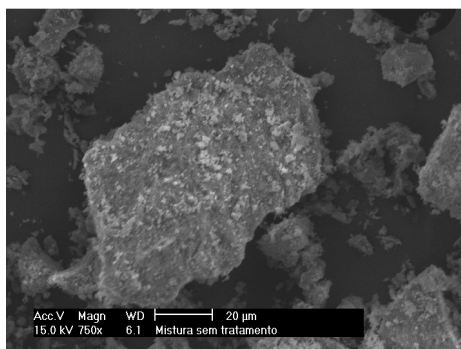


Foto 3-Sílica microcristalina sem tratamento. Foto 4-Sílica microcristalina após tratamento

## 5 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.

## Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **Rochas e solos**. NBR 6502, Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **Amostragem de Resíduos Sólidos** NBR 10007. Rio de Janeiro, 2004.

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.

PRADO, A.G.S; MARIA E. A.; PADILHA, M.P.; Química Nova vol3; página 544; 2005.

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.

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.

TSAI. W.T., Hsien K.J., Yang, J.M., Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application to removal of dye from aqueous solution, Department of Environmental Engineering and Science, Chia Nan University of Pharmacy and Science, Tainan 717, Taiwan, Chia Nan University of Pharmacy and Science, Tainan 717, Taiwan, *Journal of Colloid and Interface Science*, Received 8 January 2004; accepted 27 February 2004.

VILAR R. B. C; *Desenvolvimento de Sílicas Organofuncionalizadas para Pré-concentração de Cátions Metálicos em meio Aquoso Etanólico*; Tese para obtenção do título de doutor; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química; 2007.

## Agradecimentos

Ao CNPq pelo auxílio financeiro (Edital Universal MCT/CNPq 2009, processo nº481158/2009-0). Ao CNPQ pela bolsa de pesquisa.