

# USO DE HIDROCALUMITAS PARA A LIBERAÇÃO GRADUAL DE FOSFATO NO SOLO

Palavras-Chave: Hidrocalumita, Fosfato, Lama de cal

Autores/as:

Mariana Braga Prigioli (Unicamp)

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Heloise de Oliveira Pastore (Instituto de Química - Unicamp)

## INTRODUÇÃO:

O fósforo, na forma de fosfato, é crucial para o crescimento de plantas no meio ambiente. Apesar disso, este íon é bastante escasso no solo, principalmente em regiões tropicais, em razão da acidez da terra. Desta forma, ele é bastante empregado em fertilizantes (Bernardo, 2016). Estudos mostram que a maior eficácia do fertilizante é atingida com a liberação gradual do fosfato, de acordo com a necessidade da planta (Benício, 2016). O controle da liberação do fosfato é feito, entre outros modos, com o encapsulamento do ânion, como por exemplo através da incorporação destes em Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL).

Os HDL são materiais nanoestruturados que consistem em lamelas sobrepostas carregadas positivamente, com os átomos metálicos constituintes das lâminas, em geometria octaédrica. Essas cargas são neutralizadas pelos ânions hidratados localizados nos espaços interlamelares, que também ficam protegidos pelas lamelas e, conseqüentemente, podem ser liberados de uma maneira controlada.

Uma alternativa para a síntese do HDL é a utilização de metais provindos de resíduos industriais. A indústria do papel produz vários resíduos, entre eles a lama de cal, Grits e Dregs, que contêm variadas quantidades de carbonato de cálcio. Apesar da lama de cal ser utilizada em outros processos de aproveitamento, esses rejeitos ainda são produzidos em larga escala, sendo necessário estudos para sua reciclagem. O Ca proveniente dessa lama pode ser utilizado para a síntese de hidrocalumitas (um tipo específico de HDL).

Neste projeto, foi estudado o uso dos resíduos para a síntese de hidrocalumitas, assim como seu desempenho na adsorção de fosfato.

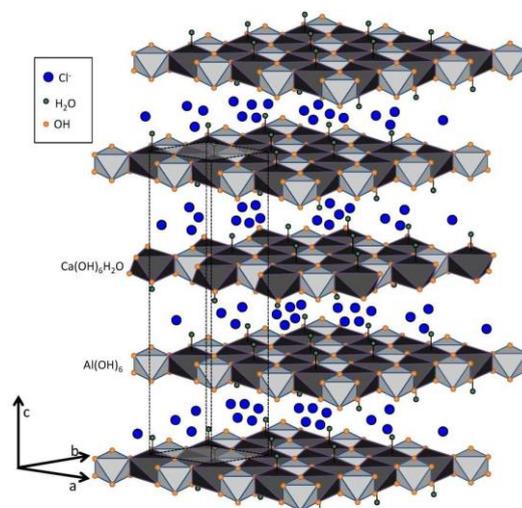


Figura 1- Estrutura da Hidrocalumita.  
Fonte: PRADO, R. G. (2016)

## METODOLOGIA:

Dois tipos de resíduos foram disponibilizados para o projeto, a Dregs e a Grits. As composições de cada lama foram determinadas por análises de FRX e, em seguida, as amostras foram secas à temperatura ambiente. A fim de retirar as impurezas sólidas (pedregulhos e lascas de madeira), os resíduos foram peneirados. Para o tratamento dos óxidos indesejados na composição, cada amostra primeiramente tratada com uma solução de ácido clorídrico. A solução de HCl e lama de cal ficou sob agitação constante durante 2h, à 100°C. Por fim, o precipitado preto foi separado por filtração simples e o filtrado seguiu para a próxima etapa de síntese.



Figura 2- Lamas de cal recebidas, sendo Dregs (esquerda) e Grits (direita)



Figura 3- Tratamento da lama e síntese da hidrocalumita. Em sequência: tratamento com HCl (1), filtração dos óxidos (2), gotejamento lento (3), agitação por 24h (4), hidrocalumita da lama Grits (5), hidrocalumita da lama Dregs (6)

A síntese da hidrocalumita foi realizada a partir do método de coprecipitação. A solução incolor resultante da filtração foi misturada com uma solução aquosa de  $\text{AlCl}_3$  hexahidratado, na proporção de 2 Ca: 1 Al. Em seguida a nova solução foi gotejada lentamente (10 gotas/min) em outra de NaOH, também na proporção estequiométrica. Todo o sistema foi mantido sob agitação constante durante 24h. Após esse tempo, a hidrocalumita foi filtrada à vácuo, lavada com água deionizada até atingir o pH neutro e seca em temperatura ambiente. Por fim, o HDL seco foi triturado e armazenado.

A última etapa do projeto foi a adsorção de fosfato pela hidrocalumita sintetizada. Para tal, três experimentos de diferentes concentrações foram feitos em conjunto. Uma amostra de hidrocalumita Grits (450 mg) foi suspensa em 15, 30 e 45 mL de uma solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  3g/L. O volume foi completado para 50 mL com água destilada. Todo o sistema foi mantido sob agitação constante durante 5h, à temperatura ambiente. Em seguida, as soluções foram filtradas, secas, e enviadas para análises posteriores.



Figura 4- Adsorção de fosfato em diferentes concentrações

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As análises de fluorescência de raios-X das amostras da lama de cal demonstraram, como já esperado, uma maior quantidade de óxido de cálcio. Entretanto, junto com tal substância, foi possível identificar a contaminação de outros óxidos, como o de cromo e titânio. Deste modo, foi de extrema importância o processo de purificação da lama de cal para uma melhor eficiência da hidrocalumita sintetizada.

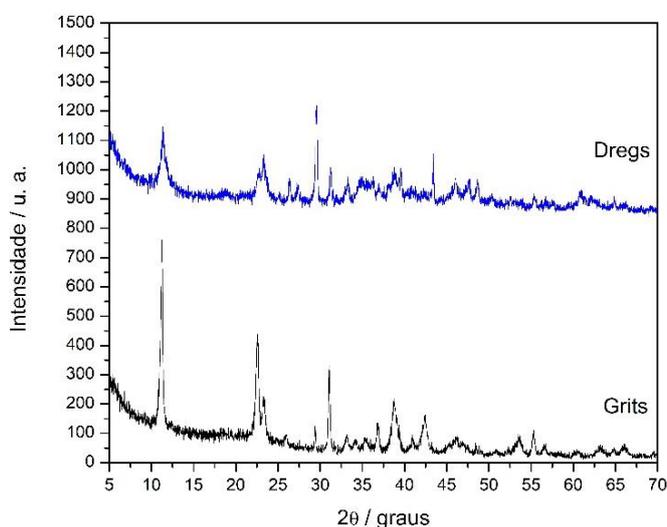


Figura 5- Perfis de DRX das amostras de hidrocalumitas sintetizadas com as lamas Dregs e Grits

Após as sínteses das hidrocalumitas feitas com a lama Dregs e com a Grits, ambas as amostras foram analisadas por difrações de raio-X (Figura 5). A curva em preto corresponde exatamente o que se é observado na literatura, comprovando que a estrutura desejada foi formada a partir do resíduo Grits. Já a curva em azul, do resíduo Dregs, os sinais demonstraram claramente a contaminação com outras fases sólidas não desejáveis, além do alargamento de diversos picos, demonstrando a heterogeneidade de

tamanho de cristais.

Por fim, a adsorção de fosfato também foi analisada por DRX (Figura 6). Nesse caso, somente hidrocalumita Grits foi utilizada, devido ao seu perfil mais semelhante ao desejado. Em comparação com o gráfico da hidrocalumita original (azul), os perfis não mostraram mudanças significativas, o que pode ser esperado pela troca iônica entre  $\text{Cl}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ . Entretanto, os gráficos demonstraram o surgimento de alguns picos característicos da Mayenita (marcados com asteriscos),  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7), além do alongamento de picos já existentes. As diferenças de concentração entre os três experimentos de adsorção também não demonstraram mudanças significativas (preto, vermelho e rosa).

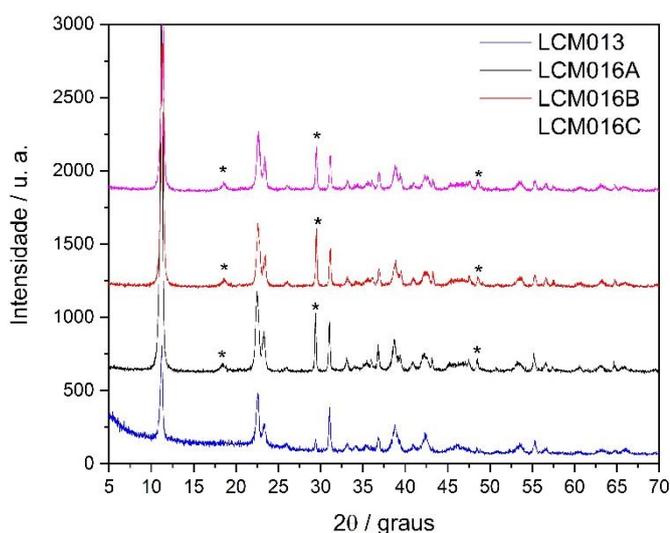


Figura 6- Perfis de DRX de adsorção de fosfato. Asteriscos marcam os picos referentes à Mayenita.

## CONCLUSÕES:

A síntese de hidrocalumitas utilizando o cálcio da lama de cal se mostrou satisfatória. Entretanto, a purificação do resíduo é uma etapa crucial para garantir a formação da estrutura. A lama Dregs (retirada do processo de produção do papel anteriormente que a lama Gritts) apresentou um espectro menos semelhante ao desejado, enquanto o da hidrocalumita do resíduo Gritts foi mais condizente com a literatura. Isso ocorre devido a uma maior quantidade de contaminantes não desejáveis (determinados por FRX) na lama de cal Dregs.

Em relação a adsorção do ânion, as análises de DRX indicaram, qualitativamente, a formação de uma fase de fosfato. Ou seja, apesar da troca com o cloreto ter sido pequena, houve a captura do ânion pela estrutura. O mesmo gráfico também demonstra a formação da Mayenita. Portanto, diante do que foi exposto, a metodologia utilizada é adequada para atender os objetivos propostos e pode ser aprimorada para aplicações em maiores escalas.

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem o Sr. José Renato Lanzi Martini, Gerente de Tecnologias da Conatus Ambiental.

## BIBLIOGRAFIA

- BENÍCIO, L. P. F. et al. **Layered Double Hydroxides: New Technology in Phosphate Fertilizers Based on Nanostructured Materials**. ACS Sustainable Chem. Eng. 2017, 5, 1, 399-409.
- BERNARDO, M. P. et al. **Physico-chemical assessment of [Mg-Al-PO<sub>4</sub>]-LDHs obtained by structural reconstruction in high concentration of phosphate**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 497 (2016) 53–62.
- BERNARDO, M. P.; MOREIRA, F. K. V.; RIBEIRO, C. **Synthesis and characterization of eco-friendly Ca-Al-LDH loaded with phosphate for agricultural applications**. Applied Clay Science in March, 2017.
- KUWAHARA, Y. et al. **Waste-Slag Hydrocalumite and Derivatives as Heterogeneous Base Catalysts**. ChemSusChem 2012, 5, 1523 – 1532.
- PAUL, B.; CHANG, W. **Mayenite-to-hydrocalumite transformation for the removal of chloride from salinized groundwater and the recycling potential of spent hydrocalumite for chromate removal**. Desalination 474 (2020) 114186
- PRADO, R. G. **Catalisadores heterogêneos derivados de hidróxidos duplos lamelares de Mg-Al e Ca-Al em reações de transesterificação para a produção de biodiesel**. 2016. 154 f. Tese (Doutorado em Ciências-Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.