

MATERIAL ANTIMICROBIANO OBTIDO A PARTIR DO RESÍDUO DO PROCESSO DE POLPAMENTO DE PAPEL BRANCO

E. Angioletto¹; C. R. Melo²; H. G. Riella²; M. A. Fiori¹, C. T. Pitch¹; E. Mendes¹;
C. M. Oliveira¹
Universidade do Extremo Sul Catarinense¹
Universidade Federal de Santa Catarina²
Gonçalves Ledo, 206, ap 401, CEP 88802-120, Criciúma-SC
e-mail: elidio@unescc.net

RESUMO

*A indústria de papel branco produz resíduo constituído de 45% de caulim, 45% de carbonato de cálcio e 10% de celulose. Após calcinação a 903K por duas horas, a celulose é queimada e o caulim é decomposto em metacaulim. Realiza-se tratamento do material calcinado com ácido clorídrico para a retirada do carbonato de cálcio. A metacaulinita é tratada com solução de hidróxido de sódio para obtenção de zeólita do tipo 4A. O material obtido foi caracterizado utilizando DRX, FRX e MEV. Essa zeólita foi submetida à troca iônica com duas misturas diferentes, sulfato de zinco e nitrato de prata, a temperatura ambiente, sob agitação, por seis horas. Esse material foi testado utilizando-se os microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, obtendo-se excelentes resultados quanto às propriedades bactericidas.*

Palavras-chave: resíduo, zeólita, material antimicrobiano.

INTRODUÇÃO

Os processamentos industriais utilizando zeólitas naturais ou sintéticas tem aumentado muito nos últimos anos e continuamente surgem novas aplicações. Esse grande conjunto de aplicações ocorre porque as zeólitas apresentam características específicas de sistemas de cavidades tridimensionais que permitem a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos⁽¹⁾. Uma característica marcante das zeólitas consiste na ligação dos tetraedros de modo a formar uma estrutura contendo canais e cavidades regulares e uniformes, no interior dos quais se situam os cátions de compensação e moléculas de água, que possuem grande liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação⁽²⁾.

Por muitos anos as zeólitas tem sido úteis para troca iônica seletiva, abrandamento de água e peneiras moleculares para separar moléculas de diferentes tamanhos e formatos. Recentemente, entretanto, pesquisas tem focado sua habilidade de agir como catalisadores em uma larga variedade de reações, muitas delas extremamente específicas, e elas são agora extensivamente usadas na indústria com este propósito⁽³⁾. Pode ser citado também como exemplo de aplicação das zeólitas seu uso na purificação de gases para uso medicinal, sua utilização como componente na fabricação do sabão em pó e também como matéria prima para elaboração de material antimicrobiano.

A pesquisa visando à transformação e o aproveitamento de resíduos industriais em produtos de interesse comercial tem um papel cada vez mais relevante. O setor industrial tem necessidade de gerenciar o desenvolvimento de suas empresas de forma sustentável, visando uma produção que resulte em mínimos impactos ambientais. Busca-se de forma incessante diminuir a deposição de rejeitos em aterros industriais utilizando esses resíduos para o processamento e síntese de materiais úteis à sociedade.

A combinação desses dois fatores citados, uso de resíduos para obtenção de materiais e o uso das zeólitas para diversas aplicações, estimula os esforços para a obtenção de zeólitas empregando resíduos industriais como material de partida. Entre esses resíduos podem ser citados os resíduos da indústria de polpamento de papel branco, na qual gera um resíduo rico em caulim.

Resíduo do processo de polpamento de papel branco

Com a crescente produção de papel, e busca incessante na melhoria da qualidade dos produtos, a indústria de celulose vem gerando diariamente grande quantidade de resíduos que se tornam uma preocupação ambiental e econômica⁽⁴⁾. Como subproduto do polpamento de papel branco é obtido um material de origem mineral, constituído por mistura de 45% de carbonato de cálcio (CaCO_3), 45% de caulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e 10% de celulose.

É possível obter zeólitas sintéticas a partir do caulim. Sendo o caulim um material que naturalmente já possui uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima da requerida para síntese de zeólitas tipo A, com propriedades adequadas ao uso ambiental, e face à existência de uma fonte rica em caulim, no caso o resíduo do processo de

polpamento de papel branco, é oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados. Vários autores desenvolveram trabalhos significativos na síntese de diferentes tipos de zeólita, utilizando como material de partida o caulim⁽⁵⁻⁸⁾.

Materiais antimicrobianos

Os materiais antimicrobianos são compostos que possuem a habilidade de inibir o crescimento ou matar determinados microorganismos. Esta propriedade é muito importante em materiais destinados aos mais diferentes usos, em especial àqueles que necessitam da isenção ou redução de agentes microbiológicos nocivos e das doenças por eles causadas. Estes materiais tem ampla aplicação nas indústrias de alimentos, em ambientes hospitalares e laboratoriais, produtos farmacêuticos, entre outros.

As inúmeras atividades de pesquisa tem proporcionado o desenvolvimento de materiais com propriedades especiais, denominados materiais antimicrobianos. Tais propriedades podem ser agregadas durante a sua produção, envolvendo técnicas específicas e formulações adequadas que forneçam a ação biocida, mas que, ao mesmo tempo, não comprometam as propriedades intrínsecas dos materiais, como as suas características mecânicas, elétricas, térmicas, magnéticas e outras⁽⁹⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção da zeólita

O resíduo sólido utilizado para obtenção do material de partida para síntese de zeólitas foi um resíduo proveniente de indústrias de polpamento de papel branco do Estado de Santa Catarina. São necessárias três etapas fundamentais para obtenção de zeólitas: calcinação do resíduo para remoção de material orgânico e metacaulinização do caulim, purificação do material calcinado para retirada do CaCO_3 e reações hidrotermais com o metacaulim para síntese de zeólitas.

O resíduo foi calcinado a 923K, por 3 horas, em um reator rotativo, com fluxo de ar atmosférico contínuo. O objetivo desta etapa é a retirada de toda a matéria orgânica presente na amostra, como também a formação de metacaulim.

O material calcinado foi submetido à purificação com ácido clorídrico (HCl) 1,8M para retirada do CaCO_3 presente na matéria calcinada⁽¹⁰⁾. Foram misturados o material calcinado com a solução de HCl 1,8M, com agitação mecânica (300rpm), à 328K, por 1 hora. Após o tempo estipulado para completa purificação, a amostra foi lavada com água na mesma temperatura de reação e filtrada. A matéria remanescente levada à estufa e seca à 333K por 20 horas.

Para a síntese de zeólitas a partir do metacaulim obtido, fez-se uma reação hidrotermal, misturou-se metacaulim com hidróxido de sódio, sob condições de tempo e temperatura controlados. Manteve-se a mistura em agitação mecânica, por 2,5 horas, à temperatura de 358K. A relação metacaulim/NaOH, em massa, foi de 1,85. A de metacaulim/água foi de 286 (massa/volume). Após o tempo de reação estipulado, a amostra foi deixada em repouso a temperatura ambiente, para envelhecimento, por 16 horas. Após o tempo de envelhecimento, a mesma foi novamente agitada por 2,5 horas, à temperatura de 358K. Em seguida, a amostra foi lavada com água na mesma temperatura de reação e filtrada. O retido (zeólita) foi levado à estufa para secagem, à 333K por 20 horas.

O resíduo utilizado como matéria-prima neste estudo, o material após calcinação e a zeólita obtida pela reação hidrotermal foram caracterizados através de Difração de Raios-X (DRX) realizados em um Difrátograma de Raios-X Modelo Shimadzu XRD-6000, e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) feitos em um equipamento Modelo PHILIPS XL30. A zeólita obtida foi caracterizada também por Fluorescência de Raios-X em um equipamento Modelo PW 2400 marca PHILIPS.

Uso de zeólitas para síntese de materiais antimicrobianos

As zeólitas sintetizadas a partir do resíduo em questão foram submetidas a trocas iônicas com duas soluções diferentes, para obtenção de dois tipos de materiais antimicrobianos.

Fez-se uma mistura da zeólita com Sulfato de Zinco (ZnSO_4) como fornecedor de íons zinco, e Nitrato de Sódio (NaNO_3) como auxiliar de reação. Diluiu-se a mistura em água e manteve-se sob agitação mecânica, a temperatura ambiente, por 6 horas, para troca iônica. Após o tempo estipulado, a solução foi filtrada, e o sólido remanescente foi lavado por 24 horas para a remoção de resíduos sólidos e do sódio residual incorporado na superfície da zeólita durante o processo de troca

iônica. Após a lavagem, o material foi novamente filtrado e o sólido remanescente foi seco em estufa, a 423K, por 5 horas, obtendo-se assim o primeiro material antimicrobiano.

O segundo material antimicrobiano foi sintetizado a partir de mistura reacional de zeólita com Nitrato de Prata (AgNO_3) como fornecedor de íons prata e Nitrato de Sódio (NaNO_3) como auxiliar de reação. As etapas subseqüentes foram as mesmas utilizadas para a síntese do primeiro material antimicrobiano obtido.

Os dois materiais antimicrobianos, à base de zinco e de prata, foram testados utilizando-se os microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, por meio de teste de difusão em Ágar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os DRX's do resíduo do processo de polpamento de papel branco e do resíduo calcinado.

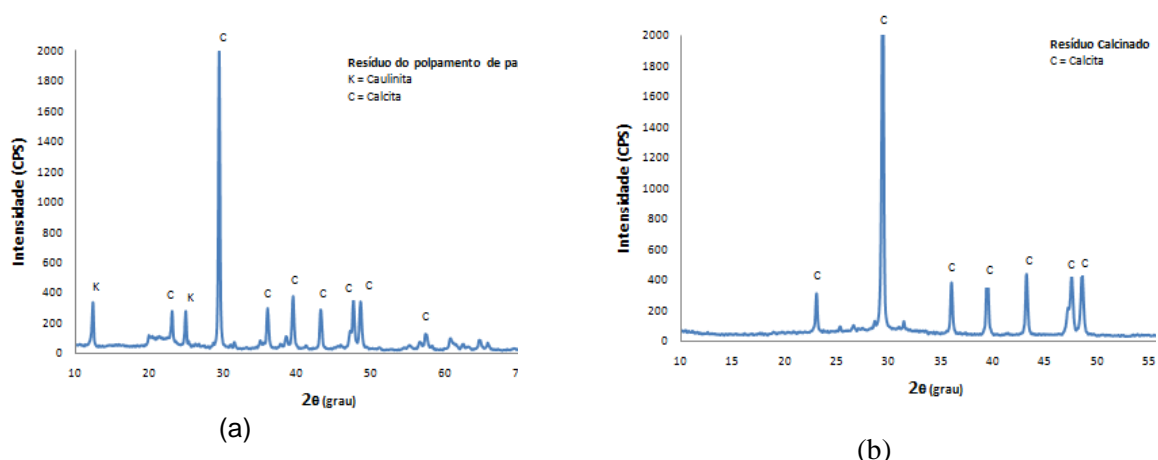


Figura 1: Difratogramas de raios-X do (a) Resíduo do polpamento de papel branco e do (b) Resíduo calcinado.

O resíduo é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita e calcita, conforme pode ser observado no difratograma da Figura 1(a). Após o tratamento térmico o caulim presente no resíduo foi transformado para metacaulinita. Na Figura 1(b), correspondente ao resíduo calcinado, visualiza-se os picos correspondentes a calcita. Especial cuidado durante a calcinação deve ser tomado no sentido de não

transformar a calcita em óxido de cálcio para que não se prejudique o processo de sua retirada.

O DRX da zeólita sintetizada pode ser verificado na Figura 2, na qual também se pode visualizar a DRX da zeólita comercial (obtida pela Empresa Oxanyl) que foi utilizada como padrão neste estudo. O produto resultante da síntese constitui-se essencialmente por zeólita A (Sódio Alumínio Silicato).

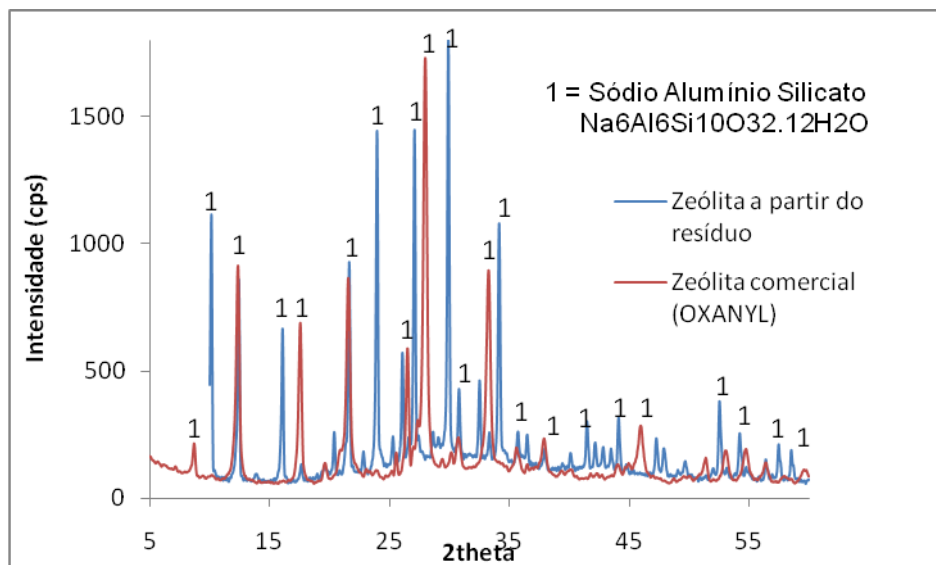


Figura 2: Difratogramas de raios-X da Zeólita sintetizada e da Zeólita Padrão.

A morfologia das partículas das zeólitas padrão e sintetizada pode ser vista na Figura 3. Observa-se que a zeólita sintetizada (Figura 3a) e a zeólita padrão (Figura 3b) apresentaram morfologia cúbica típica de zeólitas do tipo A. Entretanto a zeólita sintetizada apresenta-se com grau de cristalinidade um pouco inferior quando comparada à zeólita padrão, corroborando com o resultado obtido na difração de raios-X.

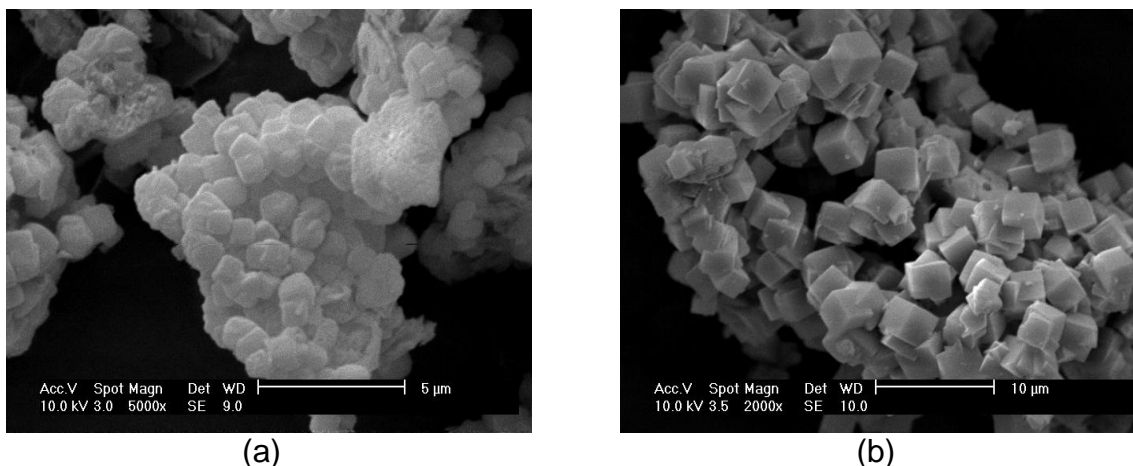


Figura 3: Microscopia Eletrônica de Varredura da (a) zeólita sintetizada e (b) da zeólita padrão.

A análise química da zeólita sintetizada foi realizada por meio de Espectrofotometria de Fluorescência de Raios-X, que pode ser observada na Tabela 1. Pode ser visto que predomina a presença de Alumínio, Silício e Sódio, típico de zeólita tipo A.

Tabela 1: Análise química da zeólita sintetizada.

Elemento/Composição	Teor (%)
Al ₂ O ₃	26,63
CaO	3,05
Fe ₂ O ₃	1,19
K ₂ O	0,32
MgO	1,18
MnO	0,01
Na ₂ O	16,84
P ₂ O ₅	0,20
SiO ₂	38,90
TiO ₂	1,47
Perda ao fogo	10,20

Os resultados dos testes de difusão em Ágar realizados com os dois materiais antimicrobianos para os dois microrganismos, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, podem ser vistos na Figura 4.

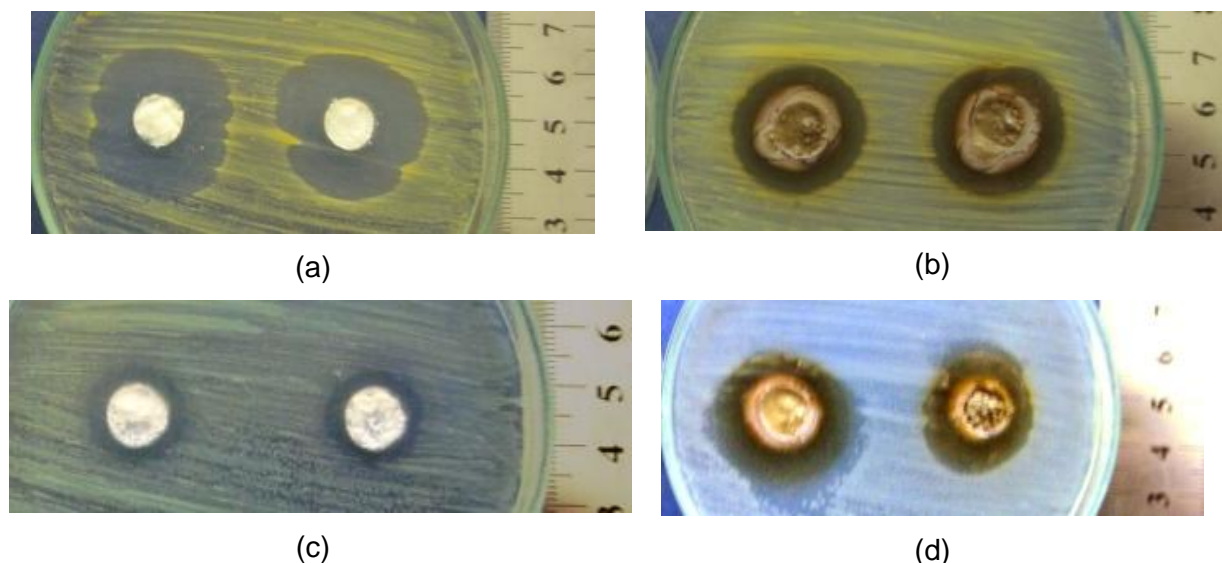


Figura 4: Teste de difusão em Ágar para o (a) *Staphylococcus aureus* com material antimicrobiano a base de zinco, (b) e a base de prata, (c) *Escherichia coli* com material antimicrobiano a base de zinco (d) e a base de prata.

A ocorrência evidente de halo em volta dos materiais antimicrobianos sintetizados com zinco e com prata indicam uma performance antibacteriana eficiente sobre todos os dois microorganismos testados.

O diâmetro do halo de inibição para a bactéria *Staphylococcus aureus* é de 12 mm para o zinco e de 16mm para a prata. E o diâmetro do halo de inibição para a bactéria *Escherichia coli* foi de 7 mm para o zinco e de 16mm para a prata.

CONCLUSÕES

A síntese de zeólitas tipo A por meio do uso de caulim proveniente de resíduos oriundos do processo de polpamento de papel branco mostrou-se muito eficaz; assim como a síntese de material antimicrobiano a partir desta zeólita sintetizada. Os testes de difusão em Ágar atestaram o poder antimicrobiano tanto do material a base de prata como a base de zinco, quando testados com *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas e Ambientais – IPAT e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

REFERÊNCIAS

- (1) RABO, J. ***Zeolite Chemistry and Catalysis***. American Chemical Society – Washigton D.C., 1976.
- (2) MONTEIRO, J. L. F. ***Introdução a peneiras moleculares***. In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, p. 1-18, São Carlos, SP, 1995.
- (3) MONTE, M. B., RESENDE, N. G. A. M. ***Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações***. Rio de Janeiro, 2005. Disponível em <www.enq.ufrgs.br/cursos/grad/MatCon/apresenta%E7%E3o%20ze%F3litas.ppt> Acessado em 28 de março de 2011.
- (4) PINHEIRO, R. M.; VIEIRA, C. M. R.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. ***Caracterização de resíduo de papel***. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, BA, 2007.
- (5) ACORSI, M. M.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. ***Obtenção de zeólita P a partir de caulins para futuro emprego como dessecante***. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008.
- (6) LOIOLA, A. R.; ROLIM, J. C.; SILVA, L.R.D. ***Síntese da zeólita A a partir de metacaulim: influência da temperatura de calcinação do caulim***. 47º Congresso Brasileiro de Química, Natal –RN, 2007.
- (7) MAIA, A. S.; LIMA, A. E. O. ***Síntese de zeólita A a partir de um caulim***. Universidade Estadual do Ceará, IX Encontro de Pesquisa e Pós-Graduação do IFCE, 2009.
- (8) VIANA, V. C. G.; MOREIRA, J. C.; GIRÃO, J. H. S. ***Avaliação dos fatores tempo e temperatura para a síntese hidrotérmica da zeólita NaA a partir de metacaulinita***. Universidade Estadual do Ceará, 2º Encontro Nacional de Tecnologia Química, Salvador-BA, 2009.
- (9) ROSÁRIO, J. A. ***Produção de material antimicrobiano a partir de bentonita nacional tratada com prata***. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- (10) SANTOS, F. B. F., SOUZA, S. M. A. G. U, SOUZA, A. A. U. ***Dissolução do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão – Abordagem Experimental e Numérica***, UFSC, 2006.

ANTIMICROBIAL MATERIAL OBTAINED FROM PULPING WHITE PAPER WASTE

ABSTRACT

The paper industry produces white waste, consisting of 45% kaolin, 45% calcium carbonate and 10% cellulose. After calcination at 903K for two hours, the cellulose is burnt and decomposed kaolin in metakaolin. Held treatment of the calcined material with hydrochloric acid to remove calcium carbonate. The metakaolin is treated with sodium hydroxide solution to obtain the type of zeolite 4A. The zeolites were characterized using XRD, XRF and SEM. The zeolite was subjected to ion exchange with zinc sulphate and silver nitrate at room temperature, stirring, for six hours. This material was tested with *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, to get excellent results with regard to bactericidal properties.

Key-words: waste, zeolite, antimicrobial material.