

ENGENHARIA: A MÁQUINA QUE CONSTRÓI O FUTURO

VOLUME XVIII



EDITORA CONHECIMENTO LIVRE

Frederico Celestino Barbosa

Engenharia: a máquina que constrói o futuro

18ª ed.

Piracanjuba-GO
Editora Conhecimento Livre
Piracanjuba-GO

18ª ed.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Barbosa, Frederico Celestino
B238E Engenharia: a máquina que constrói o futuro

/ Frederico Celestino Barbosa. – Piracanjuba-GO

Editora Conhecimento Livre, 2024

44 f.: il

DOI: 10.37423/2024.edcl879

ISBN: 978-65-5367-449-3

Modo de acesso: World Wide Web

Incluir Bibliografia

1. desenvolvimento 2. projeto 3. construção I. Barbosa, Frederico Celestino II. Título

CDU: 620

<https://doi.org/10.37423/2024.edcl879>

O conteúdo dos artigos e sua correção ortográfica são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

EDITORIA CONHECIMENTO LIVRE

Corpo Editorial

MSc Edson Ribeiro de Britto de Almeida Junior

MSc Humberto Costa

MSc Thays Merçon

MSc Adalberto Zorzo

MSc Taiane Aparecida Ribeiro Nepomoceno

PHD Willian Douglas Guilherme

MSc Andrea Carla Agnes e Silva Pinto

MSc Walmir Fernandes Pereira

MSc Edisio Alves de Aguiar Junior

MSc Rodrigo Sanchotene Silva

MSc Wesley Pacheco Calixto

MSc Adriano Pereira da Silva

MSc Frederico Celestino Barbosa

MSc Guilherme Fernando Ribeiro

MSc. Plínio Ferreira Pires

MSc Fabricio Vieira Cavalcante

PHD Marcus Fernando da Silva Praxedes

MSc Simone Buchignani Maigret

Dr. Adilson Tadeu Basquerote

Dra. Thays Zigante Furlan

MSc Camila Concato

PHD Miguel Adriano Inácio

MSc Anelisa Mota Gregoleti

PHD Jesus Rodrigues Lemos

MSc Gabriela Cristina Borborema Bozzo

MSc Karine Moreira Gomes Sales

Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares

MSc Pedro Panhoca da Silva

MSc Helton Rangel Coutinho Junior

MSc Carlos Augusto Zilli

MSc Euvaldo de Sousa Costa Junior

Dra. Suely Lopes de Azevedo

MSc Francisco Odecio Sales

MSc Ezequiel Martins Ferreira

MSc Eliane Avelina de Azevedo Sampaio

Editora Conhecimento Livre

Piracanjuba-GO

2023

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	5
APLICAÇÃO DA DOLOMITA COMO ADSORVENTE NO ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AMARELO 3R DE EFLUENTES MODELOS	
Phillipe Renan Carlos de Araújo Santos	
Maria Eduarda Cavalcante Fonseca	
Luiz Guilherme da Silva Santos	
Kalyanne Keyly Pereira Gomes	
Marta Ligia Pereira da Silva	
DOI 10.37423/240108680	
 CAPÍTULO 2	 22
AVALIAÇÃO TERMOQUÍMICA DA OBTENÇÃO DO CARBETO DE TUNGSTÊNIO – UM ESTUDO	
MARIANA VITOR DUARTE DOS SANTOS	
CARLSON PEREIRA DE SOUZA	
CAMILA PACELLY BRANDÃO DE ARAÚJO	
DOI 10.37423/240108685	
 CAPÍTULO 3	 35
LODO DE SISTEMAS DE TRATAMENTO UTILIZADO PARA ESCOPO ENERGÉTICO	
Manoel Fábio da Rocha	
Jeane de Almeida do Rosário	
Patrícia Fuck de Andrade	
Vinícius Nascimento	
Carolina Meurer	
DOI 10.37423/240108693	

Capítulo 1



10.37423/240108680

APLICAÇÃO DA DOLOMITA COMO ADSORVENTE NO ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AMARELO 3R DE EFLUENTES MODELOS

Phillipe Renan Carlos de Araújo Santos

Universidade Federal Rural do Semi-árido

Maria Eduarda Cavalcante Fonseca

Universidade Federal Rural do Semi-árido

Luiz Guilherme da Silva Santos

Universidade Federal Rural do Semi-árido

Kalyanne Keyly Pereira Gomes

Universidade Federal Rural do Semi-árido

Marta Ligia Pereira da Silva

Universidade Federal Rural do Semi-árido



Resumo: Os corantes químicos são substâncias que concedem cor a todo tipo de material usado cotidianamente, e carregam um grande problema ambiental com o seu descarte indevido pelas indústrias em ambientes aquáticos, causando uma série de consequências aos seres vivos. Para remover esses contaminantes das águas residuais, alguns métodos de tratamento vêm sendo utilizados, com destaque para a adsorção por ter vantagens econômicas e de eficiência. Este estudo teve como objetivo avaliar a dolomita tratada termicamente como um adsorvente competente na remoção do corante Amarelo 3R com a técnica de sistema de banho finito. Os resultados mostraram que houve a remoção de até metade da concentração de corante nas soluções de trabalho, com percentuais de aproximadamente 50 até 60%. Foram aplicadas as isothermas de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich e o estabelecimento de seus parâmetros para a compreensão dos dados experimentais, que se ajustaram a todos os modelos. A adsorção é dita favorável e confirma o potencial da dolomita calcinada como um bom e viável adsorvente de baixo custo para este tipo de efluente colorido.

Palavras-chave: adsorção; dolomita; corante amarelo; isothermas

1. INTRODUÇÃO

Corantes são compostos químicos orgânicos aromáticos capazes de atribuir cor devido a presença de um grupo de átomos chamado cromóforo, que possui estrutura molecular caracterizada por insaturações e excesso de elétrons, que ao absorverem luz e passarem para um estado de excitação emitem uma coloração (1). São largamente utilizados em diferentes indústrias como a têxtil, papelreira, de couro, alimentícia, farmacêutica, de plástico, etc., visto que tudo se torna mais atraente e interessante pela influência das cores (2). Com a fabricação e aplicação dessas tinturas em larga escala, há uma complicação de como a eliminação dessas moléculas podem afetar a natureza.

O descarte indevido de resíduos em ambientes aquáticos tem um crescimento preocupante a cada ano, e já se tornou um problema crítico. O setor têxtil ganha um destaque no despejo de efluentes contaminados com corantes, causando distúrbios e alterações nesses ecossistemas aquáticos, uma vez que essas substâncias são tóxicas e nocivas e inibem a incidência da radiação solar prejudicando esses organismos. Torna-se também uma questão de saúde pública, por haver o risco de contaminação de lençóis freáticos (3).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) publicou em 2019 a Norma de Segurança Química em Têxteis – ABNT NBR 16787:2019, que rege padrões de precaução para o uso de substâncias químicas na produção têxtil, evidenciando regulamentos, adequações de aplicação das substâncias, e quais possuem riscos tanto para os consumidores como também para o meio ambiente.

Nesse cenário, há uma busca por técnicas eficientes de tratamento desses poluentes aquosos. Algumas que já vêm sendo utilizadas são: oxidação química, coagulação, floculação, adsorção e nanofiltração por membranas. A adsorção, no entanto, é o processo mais proficiente e satisfatório de uma perspectiva estratégica e econômica na remoção dos contaminantes de águas residuais (4). É um procedimento baseado na transferência de massa, onde avalia a capacidade de um sólido, chamado adsorvente, de aderir em sua superfície substâncias presentes em fluidos, chamados adsorvatos, com o objetivo de separação. Por isso, quanto maior a superfície externa e/ou interna do adsorvente, maior a adsorção (5). Para atestar a qualidade do adsorvente, existem uma série de fatores que determinam sua influência no processo: resistência mecânica e tolerância às condições da água residual, grande quantidade de adsorção em pequenos intervalos de tempo, ser eficiente contra uma variedade de corantes ou ter seletividade, ser regenerado e reusável, polaridade, área superficial, porosidade e seus

grupos funcionais (6). Uma das vantagens econômicas é a utilização de adsorventes de baixo custo, como a dolomita.

A dolomita é um composto constituído de carbonato de cálcio e magnésio, caracterizado por ser um mineral formador de rocha encontrado abundantemente na natureza. Com fórmula molecular geral $AB(CO_3)_2$, em que A e B são principalmente cálcio e magnésio, sendo os mais encontrados. É possível também a presença de elementos tais como, bário, estrôncio, ferro, zinco e manganês. Em seu estado natural possui baixa porosidade, mas ao passar por um processamento térmico chamado de calcinação onde é aquecida a uma temperatura de 800 °C, o carbonato de cálcio e magnésio é decomposto e o material sofre mudanças na sua composição química e na sua superfície, tornando-se mais poroso e, portanto, mais apropriado para ser utilizado em processos de adsorção (7,8).

Neste artigo foi estudada a competência e a eficácia da dolomita calcinada com o objeto de remoção do corante têxtil Amarelo 3R de efluentes modelos, com o propósito de mensurar sua qualificação e viabilidade deste mineral como adsorvente, em virtude de sua abundância e baixo custo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. ADSORVATO

O corante Amarelo 3R usado neste trabalho foi disponibilizado pela Texpal Indústria Química e sua estrutura química está demonstrada na figura 1. Na tabela 1 constam suas informações de identificação.

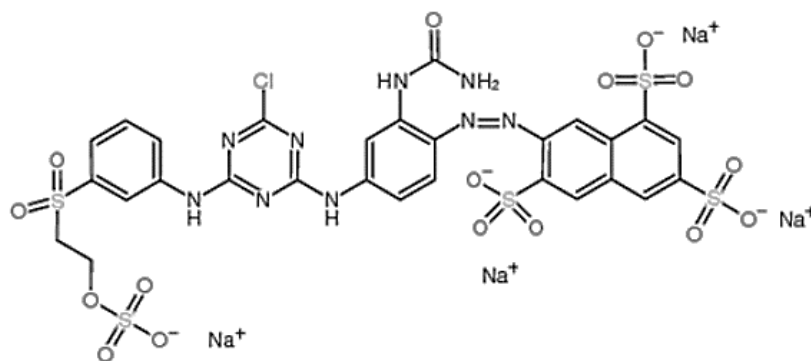


Figura 1. Estrutura química do corante amarelo BF-3R (9).

Tabela 1. Características de identificação do corante. (CAS 93050-80-7, 2015) (9)

Características	Corante
Nome	Amarelo reativo BF-3R
Color Index (C.I.)	Reactive Yellow 145
No. CAS	93050-80-7
Massa molecular	1024,89 g.mol ⁻¹
Fórmula molecular	C ₂₈ H ₂₀ ClN ₉ Na ₄ O ₁₆ S ₅

2.2. ADSORVENTE

A dolomita CaMg(CO₃)₂ foi fornecida pela empresa Armil Mineradora do Nordeste em formato de pó. Passou por um tratamento térmico em forno mufla, sem fluxo, por um período de 2 horas a 800 °C, temperatura indicada para que ocorra a reorganização da dolomita para mistura de óxido de magnésio e carbonato de cálcio e, conseqüentemente, o aumento de sua porosidade. É possível ver a dolomita antes e depois do processo de calcinação na Figura 2 (a e b).


Figura 2. Dolomita antes (a) e depois da calcinação (b). (Autoria própria)

2.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Uma solução estoque de 1000 mg/L do corante foi preparada pela a dissolução do corante em pó em água destilada, e a partir desta solução foram feitas diluições para as concentrações teóricas de 450, 500, 600 e 650 mg/L. Em seguida, o experimento, realizado em quintuplicata, foi executado em sistema de banho finito a 28 °C, em uma incubadora de agitação orbital Modelo TE-420 da Tecnal a 150 rpm por 30 minutos, com a proporção de 1 g de dolomita calcinada/100 mL de solução de corante nas concentrações de trabalho. Após isso as soluções modelos foram filtradas com o auxílio de seringas

e filtros de membrana de celulose de 0,45 μm para retirada de sólidos interferentes, que podem ser vistos na Figura 3.



Figura 3. Filtros de membrana de celulose.

(Autoria: própria)

A concentração de corante nas amostras antes e depois da adsorção foi analisada através do método de varredura espectrofotométrico na região do visível, no comprimento de onda 409 nm, onde foi observada maior absorbância condizente com o corante amarelo, pelo Espectrofotômetro GEHAKA Modelo UV/Vis-340G.

A curva de calibração do equipamento foi feita com a análise das diluições da solução estoque para as concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L, mostradas na Figura 4.

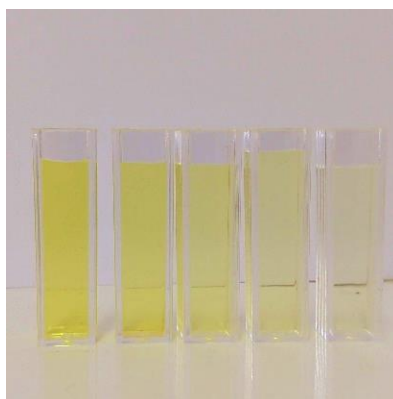


Figura 4. Soluções diluídas usadas para a construção da curva de calibração.

(Autoria: própria)

A capacidade de adsorção (q_{eq} , mg.g^{-1}) e o percentual de remoção de corante no equilíbrio foram calculadas a partir da Equação 1 e 2, respectivamente:

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C_{eq}) \quad (1)$$

$$\% \text{Rem} = \left(\frac{C_i - C_{eq}}{C_i} \right) * 100 \quad (2)$$

Sendo V (L) o volume da solução de corante, m (g) é a massa de adsorvente, C_i (mg.L^{-1}) é a concentração inicial de corante, C_{eq} (mg.L^{-1}) é a concentração de corante após atingir o tempo de equilíbrio.

2.4. MODELOS DE ISOTERMAS APLICADOS

Para descrever o mecanismo de adsorção, foram usados quatro modelos de isotermas, Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich, que são constantemente aplicados na compreensão desses dados experimentais de processos de adsorção.

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que pressupõe a formação de multicamadas no adsorvente, ocorrendo em superfícies heterogêneas, considerando que há locais de ligação com variação energética maior que outros favorecendo a ligação com as moléculas adsorvidas (10). Sua equação assume a forma:

$$q_s = K_f * (C_{sq})^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

A Equação 4 é a expressão linearizada da Equação 3:

$$\log q_s = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{sq} \quad (4)$$

onde q_s (mg.g^{-1}) é a quantidade de massa do adsorvato adsorvido pelo adsorvente, K_f ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)} \cdot \text{g}$) é a constante de Freundlich, $1/n$ são constantes que indicam o quão favorável é a adsorção, e C_{eq} (mg.L^{-1}) é a concentração do adsorvato em equilíbrio na solução.

A isoterma de Langmuir, representada pela Equação 5, se baseia no princípio de que a adsorção ocorre em superfícies homogêneas em uma única camada, e de que existe um número de locais definidos do adsorvente com energias equivalentes que suportam apenas uma molécula, não havendo interação entre eles (10).

$$q = \frac{q_{\max} + K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (5)$$

A Equação 6 mostra a Equação 5 após linearização:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} + K_L} * \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (6)$$

O $q_{\max}$ (mg.g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção na monocamada, K_L (L.mg^{-1}) é a constante de Langmuir que relaciona a interação do adsorvato com o adsorvente e C_{eq} (mg.L^{-1}) a concentração de adsorvato na solução em equilíbrio.

A Equação 7 calcula o indicativo fator de separação R_L que aponta se a adsorção é favorável ou não. Para ser favorável é necessário que grandes quantidades do adsorvato sejam removidas no início do processo.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

Se o valor resultante de R_L for entre 0 e 1, indica que o processo é favorável e o adsorvato prefere o sólido do que o líquido. Se for maior que 1, o processo é desfavorável e o soluto prefere a fase líquida. $R_L = 1$ indica uma isoterma linear e $R_L = 0$ um processo irreversível (5,11).

A teoria da isoterma de Temkin, Equação 8, define que as energias de ligação são distribuídas uniformemente e relaciona as interações entre as moléculas do corante e do adsorvente ao determinar que o calor de adsorção dessas moléculas diminui de forma linear com o aumento do recobrimento do adsorvente (11).

$$q_s = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_s) \quad (8)$$

O R ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) é a constante universal dos gases, T (K) é a temperatura, e as constantes de Temkin b e k_T (L.mg^{-1}) são, respectivamente, o calor de adsorção e constante de equilíbrio das ligações.

Na forma linearizada, a isoterma de Temkin é dada pela Equação 9:

$$q_s = \frac{RT}{b} \ln(C_s) + \frac{RT}{b} \ln(k_T) \quad (9)$$

A isoterma de Dubinin-Radushkevich diferencia a adsorção física da química e é usada para descrever se no processo há o preenchimento dos poros nas superfícies não homogêneas dos adsorventes, sendo aplicada com êxito em soluções com concentrações médias elevadas do adsorvato (5,11).

É escrita na forma da Equação 10 e sua linearização mostrada pela Equação 11:

$$q_s = q_S \exp(-B\varepsilon^2) \quad (10)$$

$$\ln q_s = \ln q_S - B\varepsilon^2 \quad (11)$$

onde q_S (mol.g^{-1}) é a constante de Dubinin-Radushkevich que representa a capacidade máxima teórica de adsorção para formação de uma monocamada, B ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$) é uma constante associada à função da energia livre média de adsorção E (kJ.mol^{-1}) quando a molécula de corante é deslocada do líquido para o sólido, e pode ser encontrada pela Equação 12:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (12)$$

O potencial de Polanyi ε é dado pela equação 13:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (13)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para verificar o que ocorreu com a estrutura da dolomita após o processo de tratamento térmico foram realizadas análises de difração de raios-x, tanto na dolomita em sua forma natural quanto na que foi submetida ao tratamento térmico. E como pode ser visto através da Figura 5, inicialmente o adsorvente possuía uma estrutura cristalina simples, apresentando um pico principal em torno de 30° , após o tratamento térmico, como era esperado, a estrutura passou a apresentar diversos picos de difração, característicos dos minerais a base de óxidos, comprovando a alteração da sua estrutura, mas sem destruí-la.

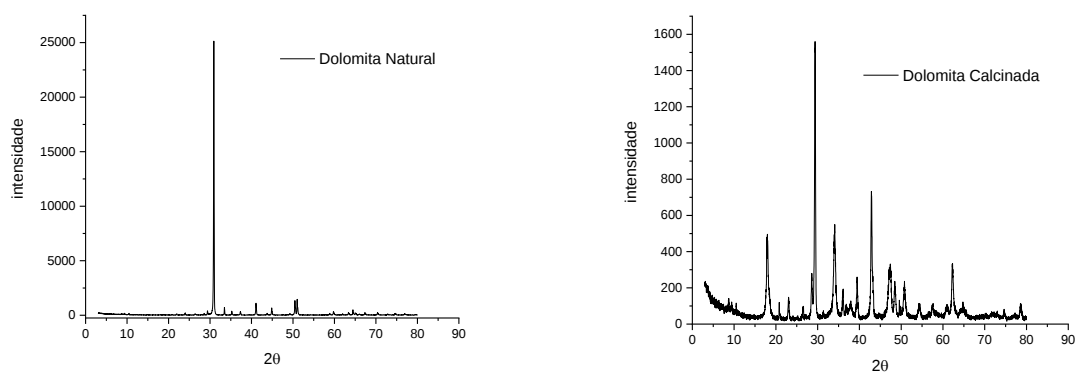


Figura 5. Difratomogramas da dolomita natural e tratada termicamente (calcinada).

(**Autoria:** própria)

A Tabela 2 mostra as concentrações iniciais das soluções de 443,06, 489,67, 611,92 e 649,32 mg/L de corante preparadas, e as concentrações finais após o tratamento em banho finito de 30 minutos de contato com a dolomita calcinada.

Tabela 2. Resultados das concentrações iniciais e finais. (**Autoria:** própria)

CONCENTRAÇÕES (mg/L)							
CONC.	INICIAL	FINAL PONTO 1	FINAL PONTO 2	FINAL PONTO 3	FINAL PONTO 4	FINAL PONTO 5	MÉDIA
1	443,06	183,57	178,47	178,47	176,90	163,96	176,27
2	489,67	210,28	209,10	202,04	203,21	202,82	205,49
3	611,92	282,82	287,53	287,14	274,19	280,86	282,51
4	649,32	311,84	321,25	321,25	309,88	322,43	317,33

Observa-se que houve uma remoção, em média, de 266,79, 284,18, 329,41 e 331,99 mg/L de corante para cada amostra de solução, praticamente a metade de cada uma, mostrando que o adsorvente apresenta um ótimo potencial removedor.

A Figura 6 apresenta um gráfico relacionando o percentual de remoção para cada concentração calculado pela Equação 2 versus suas concentrações iniciais, expondo que a remoção do corante pela dolomita diminui com o aumento da concentração inicial na solução, uma vez que quanto mais moléculas de corante presentes no líquido, menos sítios do adsorvente ficarão disponíveis para serem

preenchidos, e o excesso dessas moléculas começam uma espécie de competição para conseguirem formar uma ligação com a superfície.

Os resultados foram de 60,21%, 58,03%, 53,83% e 51,12% para cada solução, havendo uma diminuição de 9% da remoção com o crescimento de 206,26 mg/L das concentrações.

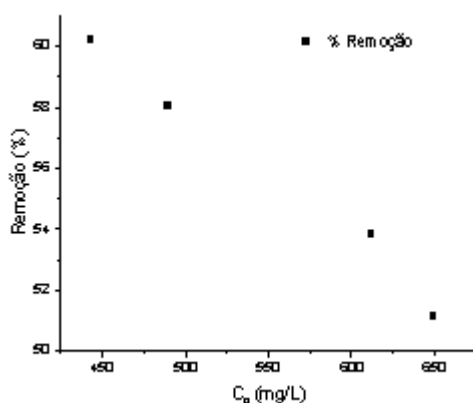


Figura 6. Percentual de remoção do corante pela dolomita.

(Autoria: própria)

A capacidade de remoção do corante presente na solução versus a concentração final é mostrada no gráfico da Figura 7. É possível analisar que essa capacidade apresenta comportamento inverso ao percentual de remoção, aumentando com o acréscimo de concentração de corante.

Isso é explicado pelo material sólido, que consegue maior recobrimento de sua superfície pelas moléculas do adsorvato à medida que elas se encontram em maior quantidade no meio, atingindo um maior número de locais que estão disponíveis para fazer ligações.

De acordo com os dados obtidos, houve um aumento da capacidade de $6,52 \text{ mg.g}^{-1}$ entre a diferença da concentração final com a inicial, representando um melhoramento de 24,44%, comprovando que a dolomita é uma boa candidata para processos de adsorção, em soluções com elevadas concentrações de corantes.

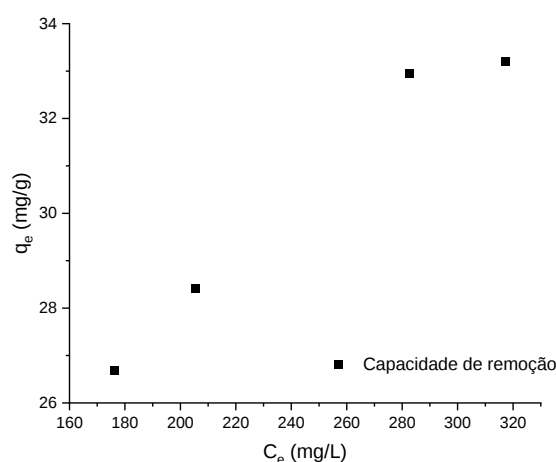


Figura 7. Capacidade de adsorção do corante amarelo 3R pela dolomita termicamente modificada.

(Autoria: própria)

De maneira a compreender melhor como se dá o processo de ligação entre as moléculas do corante e a superfície da dolomita, determinamos os parâmetros das isotermas anteriormente citadas, para avaliar qual dos mecanismos propostos, melhor representa o processo de adsorção do corante amarelo 3R.

A Tabela 3 mostra o ajuste dos dados experimentais da concentração de equilíbrio entre o sólido e a fase líquida com os modelos de isoterma escolhidos para a apreciação de seus comportamentos, onde cada uma possui parâmetros específicos que foram calculados mediante os coeficientes angulares e lineares encontrados por meio da regressão linear das equações a partir dos dados experimentais.

Ao avaliarmos os coeficientes de determinação (R^2) obtidos, pode-se observar que houve um ajuste significativo dos dados com relação a todos os modelos de isotermas postos em análise, evidenciando as características da adsorção, mostrando que a energia envolvida no processo tende a ser do nível de energia requerida na adsorção química, e a interação forte das ligações entre os sítios a serem preenchidos da dolomita e a superfície do corante amarelo 3R.

Avaliando-se os parâmetros obtidos para as isotermas em função do seu significado físico podemos compreender diversos fatores sobre a relação entre as moléculas do corante e a superfície do adsorvente.

Tabela 3. Parâmetros obtidos para os modelos de isotermas. (Autoria: própria)

	Parâmetros		Equação	R ²
Freundlich	K_F	n	$q_e = 3,48(C_{eq})^{\frac{1}{2,5}}$	0,9790
	3,48	2,53		
Langmuir	q_{máx}	K_L	$q_e = \frac{0,32C_{eq}}{1 + 0,0064C_{eq}}$	0,9872
	50	0,0064		
Temkin	b	k_T	$q_e = \frac{RT}{211,343} \ln(0,0541C_e)$	0,9796
	211,343	0,0541		
Dubinin-Radushkevich	B	q_s	$q_e = 37,065 \exp(-0,00168\varepsilon^2)$	0,9834
	0,00168	37,065		

Segundo o modelo de Langmuir a capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) de 50 mg de corante por grama de dolomita, apresentado pela dolomita demonstra potencial para o processo de remoção do corante amarelo 3R provenientes de efluentes. Quando comparada com a maior capacidade obtida experimentalmente de 33,19 mg.g⁻¹, verifica-se que não houve exaustão do adsorvente. O valor de 0,0064 calculado para o K_L é um indicativo da relação entre a afinidade das superfícies dos componentes envolvidos.

O valor da constante de Dubinin-Radushkevich (q_s) que é a capacidade máxima teórica de adsorção para formação de uma única camada de 37,065 mol.g⁻¹ é compatível com a teoria de Langmuir, e é compatível com os resultados obtidos experimentalmente. A partir do valor de 0,00168 da constante (B) referente à energia livre de adsorção, essa energia foi calculada obtendo-se o valor de 17,25 kJ.mol⁻¹ que revela que a adsorção é de caráter químico, por ser superior a 8 kJ.mol⁻¹. Os parâmetros obtidos para as isotermas de Freundlich e Temkin também apontam para um potencial emprego da dolomita termicamente modificada como adsorvente para o corante amarelo 3R.

O cálculo do fator de separação RL de Langmuir para cada concentração inicial de corante mostrou resultados, apresentados na Tabela 4, que variam de 0,26 a 0,19, diminuindo com o aumento da concentração de corante na solução. Como são valores entre 0 e 1, apontam que o grau de

desenvolvimento da adsorção é bastante favorável e o adsorvato tem uma atração maior pelo sólido do que pelo líquido, comprovando o alto ajuste dos dados à isoterma de Langmuir.

Tabela 4. Fatores de separação para cada concentração (**Autoria:** própria)

C_0 (mg/L)	R_L
443,06	0,26
489,67	0,24
611,92	0,20
649,32	0,19

A Figura 8 corresponde ao diagrama das isotermas, onde os ensaios foram realizados a uma temperatura de 301 K, numa relação entre a capacidade de adsorção da dolomita e a concentração do corante Amarelo 3R na solução após o tempo de contato entre as fases.

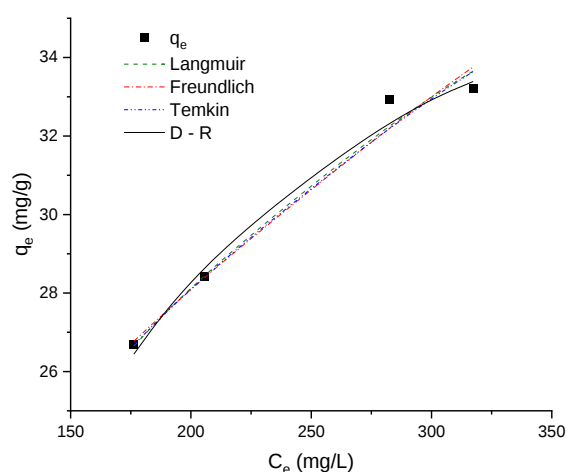


Figura 8. Isotermas de adsorção do corante amarelo 3R pela dolomita termicamente modificada.

(**Autoria:** própria)

Estudos com outros materiais adsorventes como argilas (12,13) também são abundantes e de baixo custo e até pó de concha de moluscos (14), que mostraram que esses adsorventes são efetivos para a remoção do corante amarelo 3R, no entanto atingem a saturação para concentrações de solução abaixo de 150 mg/L, sendo mais um indicativo do potencial de utilização da dolomita termicamente modificada, que nessas faixas de concentração abaixo de 150 mg/L removem integralmente o corante do meio. Outro aspecto no qual a dolomita leva vantagem sobre outros argilominerais é que, estes necessitam de um meio com pH bastante baixo, da ordem de 2, enquanto que um estudo com a

dolomita (15) mostrou que não há interferência significativa do pH no processo de adsorção do corante amarelo, podendo ser utilizada sem a necessidade de correções de pH no efluente pré e pós adsorção.

4. CONCLUSÕES

Constatou-se que houve uma remoção de pelo menos metade das moléculas de corante presentes nas soluções modelo, atingindo percentuais elevados de remoção de até 60,21%. A habilidade de remoção teve um aumento de 24,44% com o crescimento das concentrações do adsorvato.

Todos os modelos de isotermas se adequaram aos dados obtidos, com uma variação do coeficiente de determinação (R^2) entre 0,97 e 0,98. A capacidade de remoção máxima da dolomita foi avaliada e foi obtido o resultado de 50 mg de corantes removidos para cada grama de dolomita.

Foi reconhecido que o processo de adsorção entre essas espécies é favorável, devido a afinidade entre elas e pela quantidade de corante adsorvida, como também um mecanismo governado por interações químicas.

Portanto, confirma-se a dolomita calcinada como um adsorvente eficiente e muito viável no tratamento de águas residuais contaminadas com corantes têxteis, por ser um material de fácil acesso e de baixo custo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLEN, S. J.; KOUMANOVA, B. Decolorisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v. 40, n.3, p. 175-192, 2005.
2. PAVITHRA, K. Grace et al. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 75, p. 1-19, 2019.
3. QUEIROZ, Marluce Teixeira Andrade et al. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. *Gestão & Produção*, v. 26, n. 1, p. e1149, 2019.
4. MANGWANDI, Chirangano et al. Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite. *Journal of Environment Chemical Engineering*, v. 2, n. 2, p. 1123-1130, 2014.
5. NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e ambientais e aplicações ambientais. 2014.
6. ZHOU, Yanbo et al. Recent advances for dye removal using novel adsorbents: a review. *Environmental pollution*, 2019.
7. WALKER, G. M. et al. Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. *Water Research*, v. 37, n. 9, p. 2081-2089, 2003.
8. STEFANIAK, E. et al. The influence of preparation conditions on adsorption properties and porosity of dolomite-based sorbents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 208, n. 1-3, p. 337-345, 2002.
9. CHEMICALBOOK, disponível em: <https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7455964_EN.htm> Acesso em: 03 fevereiro 2020.
10. ANBIA, Mansoor; SALEHI, Samira. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. *Dyes and Pigments*, v. 94, n. 1, p. 1-9, 2012.
11. DOTTO, Guilherme Luiz et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova*, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.
12. Anna Karoline Freires de Sousa ; Giovanne Monteiro ; Antonielly dos Santos Barbosa ; CUNHA, R. S. S. ; Rodrigues, Meiry G. F. . AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO BF-3R EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO A ARGILA BOFE. In: XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2016, Aracaju
13. Luana do Nascimento Rocha ; Antonielly dos Santos Barbosa ; Giovanni Monteiro ; RODRIGUES, MEIRY GLAÚCIA F. . Cinética de adsorção de corantes reativos azul, vermelho e amarelo utilizando a argila Branca como adsorvente. In: 19º Congresso Brasileiro de Catálise IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017, Ouro Preto.
14. J. T. S. Lima, G. Z. Clericuzi. UTILIZAÇÃO DE CONCHAS DE MOLUSCO E ARGILA PARA ADSORÇÃO DE CORANTE AMARELO REATIVO 147 DA INDÚSTRIA TÊXTIL. In: XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2016, Aracaju.

15. R. L. C. Bandeira; A. A. Silva; M. A. G. Freitas; M. L. P. Silva; K. K. P. Gomes. ESTUDO PRÉ-ELIMINAR DE REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AMARELO BIFUNCIONAL 3R-200% POR DOLOMITA MODIFICADA. In: XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá.

Capítulo 2



10.37423/240108685

AVALIAÇÃO TERMOQUÍMICA DA OBTENÇÃO DO CARBETO DE TUNGSTÊNIO – UM ESTUDO

MARIANA VITOR DUARTE DOS SANTOS

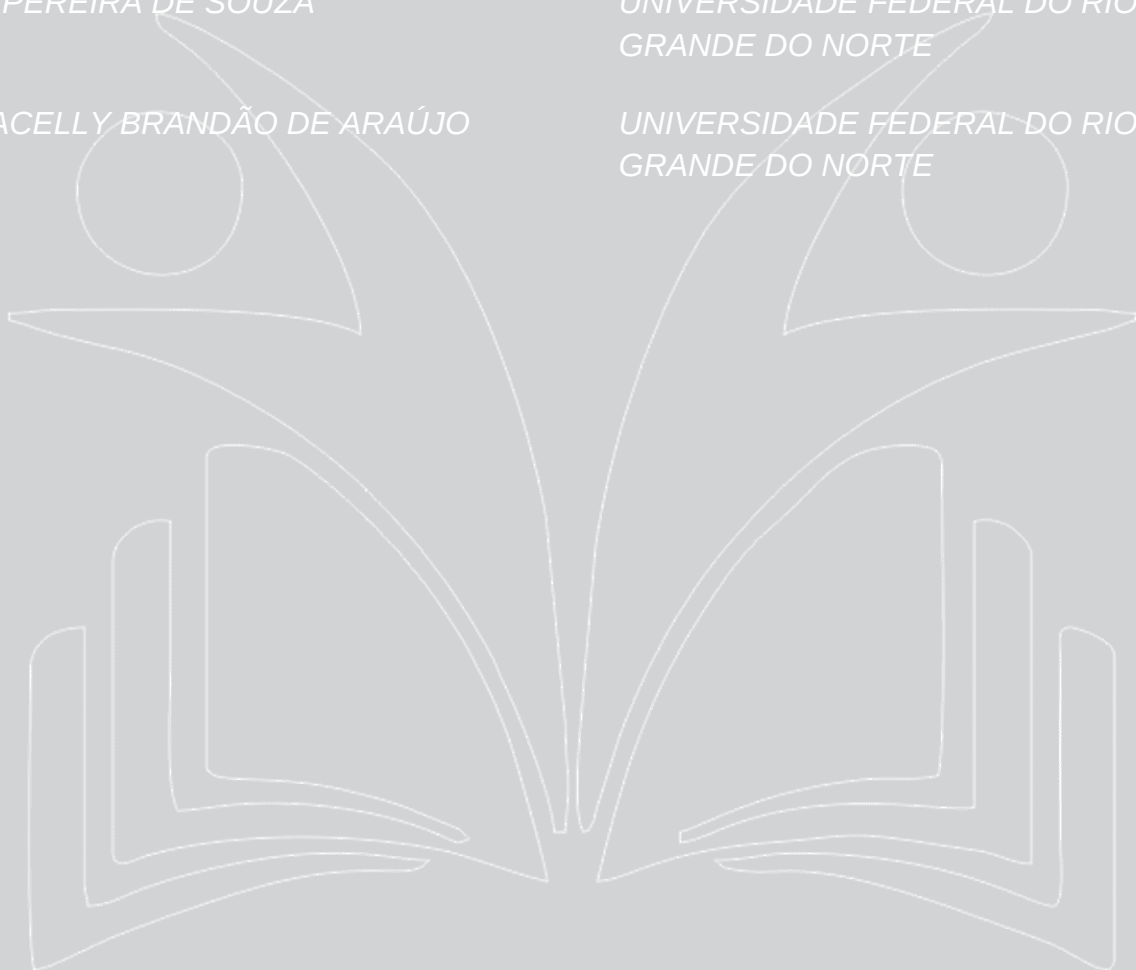
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
GRANDE DO NORTE

CARLSON PEREIRA DE SOUZA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
GRANDE DO NORTE

CAMILA PACELLY BRANDÃO DE ARAÚJO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
GRANDE DO NORTE



Resumo: A síntese de carbeto por reação gás-sólido permite superar muitas das dificuldades de outros processos, produzindo materiais a temperaturas inferiores e tempos de retenção menores, bem como obtendo pós com bom controle de tamanho das partículas (nanométrico), forma e estrutura cristalina. Neste trabalho se estudou a síntese de WC por reação gás-sólido em atmosfera de CH_4 e H_2 através de abordagem termodinâmica. Apesar da vasta pesquisa voltada para obtenção desses materiais com várias condições de processamento, pouco estudo tem sido realizado para avaliação de parâmetros termodinâmicos, os quais são fundamentais para a seleção de melhores fontes reacionais.

Palavras-chave: carbeto de tungstênio; reação gás-sólido; termoquímica;

INTRODUÇÃO

Após a identificação do tungstênio (W) por Scheele em 1781, passaram-se aproximadamente cem anos até que a primeira síntese de carbeto de tungstênio (WC) fosse alcançada por Moissan. Diversas tentativas foram feitas para produzir materiais à base de WC por meio da fusão, no entanto, todas resultaram em fracasso devido à notável fragilidade do material.

Graças às suas características, o tungstênio metálico desempenha um papel essencial em várias áreas industriais, como automotiva, mecânica, química, eletrônica e aeroespacial, entre outras. A elevada confiabilidade técnica deste material, quando exposto a diversas condições de operação, torna-o indispensável para as demandas da era contemporânea.

A utilização de carbeto (ou carboneto) possui características que são vantajosas para diversos tipos de processos, uma vez que reúne fatores que servem como indicadores de qualidade, tais como: boa molhabilidade e densificação, resistência mecânica excelente, tenacidade, condutividade térmica e baixa porosidade (Marques, 2011).

O Brasil tem imensas reservas minerais, as quais atendem a uma demanda mundial ampla e diversificada, porém a comercialização de minério bruto, ou seja, sem tratamento físico ou químico que lhe agregue valor econômico e aplicação tecnológica, tem sido a regra, quando se trata de alguns dos nossos recursos.

O mercado nacional é importador de produtos acabados obtidos a partir de metais refratários, notadamente a indústria metalmeccânica, petroquímica e eletroeletrônica, e, simultaneamente é exportador dos minerais que os contém (Castro et al., 2000). A exportação desses minerais atualmente se dá sem geração de valor agregado, acarretando, portanto, em significativas perdas financeiras para o país por não se realizar um tratamento e acabamento desses minerais para produção de produtos acabados através de tecnologias inovadoras.

A Figura 1 apresenta o destino das exportações brasileiras de recursos minerais em 2019 segundo o Anuário Mineral Brasileiro desse ano (DNPM, 2019). A exportação desses minerais atualmente se dá sem geração de valor agregado, acarretando, portanto, em significativas perdas financeiras para o país a longo prazo por não se realizar um tratamento e acabamento desses minerais para produção de produtos acabados através de tecnologias inovadoras. Pode-se notar, da Figura 1, o predomínio das exportações para a China e para os Estados Unidos, países dos quais somos importadores de produtos manufaturados.

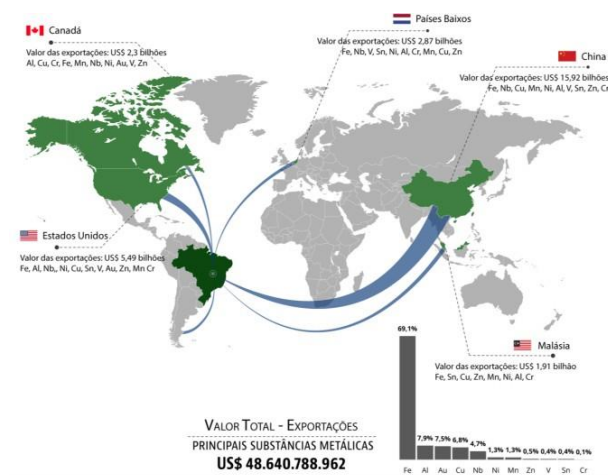


Figura 1: Destino das principais exportações minerais brasileiras em 2019 (ANM, 2020).

A busca pelo aumento de produtividade e/ou redução de custo de fabricação é uma busca permanente para o mercado. Assim, a necessidade de se desenvolver produtos e/ou processos através de tecnologias inovadoras agregando valor a esses recursos minerais, se mostra imprescindível.

De acordo com o mapa geológico brasileiro mais recente (DNPM, 2015) o Rio Grande do Norte é o 4º produtor nacional de recursos minerais sendo encontradas reservas de ferro, ouro, columbita, tantalita, diatomita, petróleo, gás natural, calcário, feldspato, sal marinho, quartzo, caulim, rochas ornamentais, água mineral, scheelita e pedras preciosas. Além disso, o RN vem sendo alvo da avaliação de mineradoras do mundo todo, principalmente o nicho de alguns minérios de grande valor de mercado, como aqueles contendo scheelita (W,Mo), columbita e tantalita (Nb,Ta), minérios de metais refratários (W, Nb, Ta). Todavia essa riqueza natural do estado não tem se convertido em progresso e desenvolvimento para a região, principalmente devido à falta de agregação de valor tecnológico à matéria-prima local (Cano et al., 2017).

O RN é o 4º maior produtor nacional de recursos minerais do Brasil, dispondo de minérios de tungstênio (60% das exportações nacionais), nióbio (98% das reservas mundiais) e tântalo (40% das reservas mundiais). Esses metais são estratégicos e têm aplicações em diferentes setores da indústria; desde a fabricação de aços especiais, ferramentas de corte, para a indústria metalmeccânica, bem como capacitores e outros dispositivos para a indústria eletroeletrônica, e catalisadores para indústrias petroquímicas e de refino.

Essa versatilidade em aplicações se dá devido à refratariedade e conjunto de demais propriedades elétricas e mecânicas interessantes desses metais refratários, os quais lhe conferem grande potencial para o desenvolvimento de novos produtos na área de capacitores eletrônicos (usados nos dispositivos

tecnológicos modernos como smartphones e wearables), sensores para detecção de gases, catalisadores para reações de tratamento de petróleo e derivados, produção de ligas metálicas especiais etc.

Carbetos e nitretos de metais de transição, particularmente de Mo, Nb, Ta e W, são interessantes quando aplicados como reforços de matrizes metálicas, promovendo melhoramento de propriedades como dureza e resistência à oxidação, além de possuir efeito na condutividade elétrica, inércia química e resistência a altas temperaturas das ligas produzidas (Pierson, 1996; Oyama, 1992). Para ambas as aplicações é importante que elevadas áreas superficiais, bem como superfície livre de poluentes como carbono polimerizado e oxigênio sejam encontradas. A larga tendência para produção de materiais de tamanho nanométrico tem impulsionado, desta forma, a produção de carbetos de metais de transição nesta faixa de tamanho para usos de tecnologia de ponta, como é o caso aeroespacial.

Um dos pontos mais determinantes nas propriedades dos carbetos decorre do processamento empregado na sua obtenção (Pierson, 1996; Lee et al., 1998 Kahbbaz, 2013; Mo et al. 2016). Várias são as tecnologias utilizadas e estudadas pela literatura para esse processo: moagem de alta energia, plasma, deposição de vapor etc. e uma variedade de materiais com características distintas com relação à distribuição de tamanhos de partícula, distribuição de fases e área superficial pode ser encontrada (Lee et al., 1987 Oyama, 1992). A síntese de carbetos por reação gás-sólido permite superar muitas das dificuldades de outros processos, produzindo materiais geralmente a temperaturas inferiores e tempos de retenção menores, bem como obtendo pós com bom controle sobre o tamanho das partículas (nanométrico), forma e estrutura cristalina (Gomes, 2006, Vo et al. 2011)

Os estudos termoquímicos desempenham um papel fundamental no entendimento e no projeto de processos reacionais. Eles estão relacionados às mudanças de energia que ocorrem durante as reações químicas, fornecendo informações valiosas sobre a natureza e o comportamento dessas reações.

O principal objetivo de um estudo termoquímico de um processo é o estabelecimento de um critério para determinar a viabilidade ou espontaneidade de uma determinada transformação. Assim, a realização de um estudo termodinâmico diz respeito à avaliação dos efeitos térmicos causados por reações químicas (calor da reação) e de sua espontaneidade, analisando as conversões de energia química em energia térmica e vice-versa, que ocorrem durante uma reação, bem como as variáveis a elas relacionadas, como entalpia de ligação, entropia de formação padrão etc. [17]. Assim, é uma

etapa fundamental na determinação do prosseguimento ou não dos esforços experimentais relativos a uma dada rota de processamento.

Assim, a termoquímica pode ser usada para determinar as entalpias de reação, as quais são importantes para calcular a energia térmica envolvida em um processo e ajudam na determinação das condições ideais de temperatura e pressão.

Apesar da vasta pesquisa voltada para obtenção desses materiais com várias condições de fonte de carbono (Li et al., 1998; Lofberg et al., 2000, Mo, 2016), fontes de metal refratário (Gomes, 2006, Khabbaz et al., 2013) de tempo e temperatura, pouco estudo tem sido realizado para avaliação de parâmetros termodinâmicos desse tipo de processamento. Esse tipo de estudo é de particular importância para a seleção de melhores fontes reacionais e são determinantes na escolha da rota de processamento a ser seguida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Abordagem termodinâmica tradicional baseada no cálculo das entalpias de formação e respectivos valores aplicados a diversas temperaturas foi aplicada para o processo de obtenção do carbetto de tungstênio (W_2C) a partir do paratungstato de amônio $(NH_4)_{10}(W_{12}O_{41}) \cdot 5H_2O$ em atmosfera de CH_4 e H_2 .

A Lei de Hess é um princípio fundamental da termoquímica que estabelece que a variação de entalpia (ΔH) em uma reação química depende apenas dos estados inicial e final da reação, independentemente do número de reações.

Para calcular a variação de entalpia (ΔH) de uma reação química a Equação 1 pode ser usada:

$$\Delta H = H_p - H_R \quad (1)$$

Onde ΔH é a variação de entalpia; H_p é a entalpia dos produtos e H_R é a entalpia dos reagentes.

A determinação da entalpia padrão de formação para o W_2C , portanto, utilizou-se da Lei de Hess e da descrição das reações químicas necessárias para sua obtenção a partir de substâncias simples no estado padrão.

Define-se, então, a constante de equilíbrio, K_a , como Uma vez que no estado padrão a pressão é fixada em 1 bar, K_a é uma função somente da temperatura e pode-se estabelecer a seguinte relação:

$$\frac{d(\ln(Ka))}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$$

A partir da qual é possível se estimar o valor da variação de energia livre de Gibbs da reação e prever se o processo é espontâneo ou não em uma faixa de temperatura.

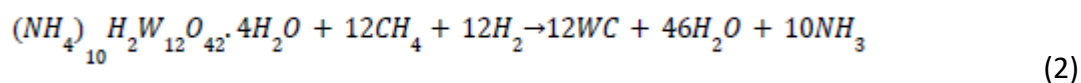
$$Ka = \exp \exp \left(- \frac{\Delta G_r^\circ}{RT} \right)$$

A Equação é conhecida como a Equação de Van't Hoff e a partir dela é possível inferir que para reações exotérmicas ($\Delta H_r^\circ < 0$), o aumento da temperatura acarreta a diminuição dos valores de Ka, ao passo que para reações endotérmicas ($\Delta H_r^\circ > 0$), a constante de equilíbrio aumenta com a elevação da temperatura.

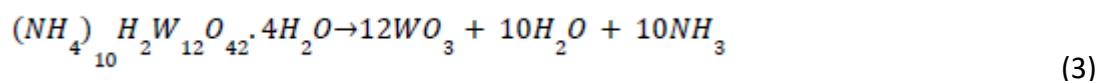
RESULTADOS E DISCUSSÃO

DESCRIÇÃO DAS REAÇÕES

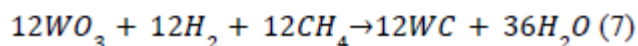
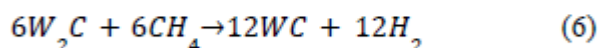
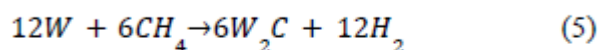
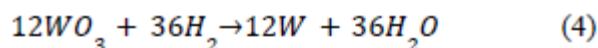
A síntese de carbeto por reação gás-sólido permite superar muitas das dificuldades de outros processos, produzindo materiais geralmente a temperaturas inferiores e tempos de retenção menores, bem como obtendo pós com bom controle sobre o tamanho das partículas (nanométrico), forma e estrutura cristalina. No processo aqui modelado, o paratungstato de amônio $(NH_4)_{10}(W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O$ foi submetido a reação química com atmosfera de metano (CH_4) e hidrogênio (H_2) de acordo com a Equação 2.



A Equação 3 descreve a decomposição puramente térmica do APT, na qual se verifica a volatilização dos compostos de amônia e água e a produção do trióxido de tungstênio [24]:



Quanto ao processo reacional desse óxido com a atmosfera gasosa de metano e hidrogênio, as seguintes equações podem ser escritas conforme proposto por [25]



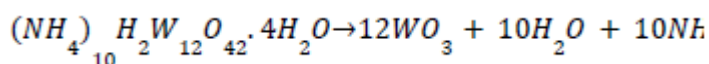
Elas representam a redução do óxido de tungstênio a tungstênio metálico (Equação 4) a sua primeira etapa de carbonetação pela atmosfera de metano (Equação 5) e a adição do segundo átomo de carbono à estrutura do carbetto W_2C para obtenção do WC (Equação 6) e o processo global (Equação 7).

É possível se notar que a soma das Equações 3 e 7 produzem, justamente o descrito no processo global através da Equação 2.

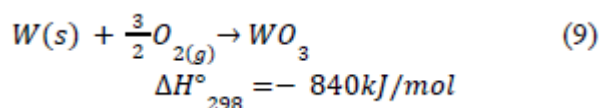
ESTIMATIVA DO ΔH°_{298} DA REAÇÃO GLOBAL

Para a estimativa do ΔH° da reação global, portanto, foi necessário a descrição dos valores de ΔH° para as substâncias participantes da Equação 2.

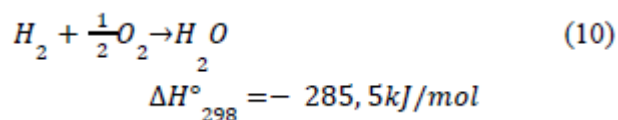
Para o APT, a estimativa do ΔH° levou em conta a obtenção de WO_3 a partir do tungstênio metálico (calor de formação nulo) e do gás oxigênio (substância simples) de acordo com a Equação 9:



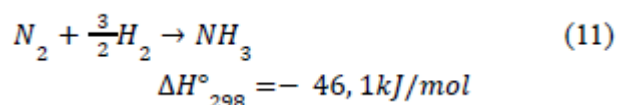
Onde



Levou também em conta a formação de água de acordo com:



A formação de amônia de acordo com a Equação 11:



Desse modo, foi possível se estimar a entalpia padrão de formação do APT para ser

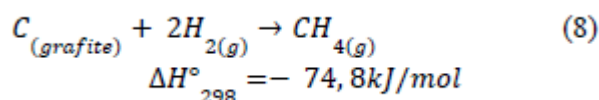
$$\Delta H_{298}^{\circ} APT = 10. \Delta H_{298}^{\circ} NH_3 + 10. \Delta H_{298}^{\circ} H_2O + 1$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} APT = -13396 kJ$$

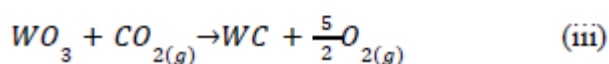
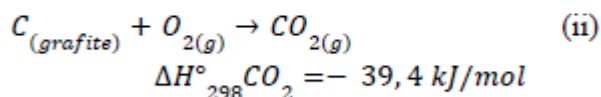
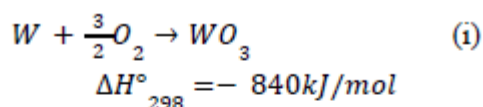
Assim, para o processo global o valor de ΔH_{298}° levou-se também em consideração os demais participantes da reação: hidrogênio molecular e metano.

O hidrogênio molecular, enquanto substância simples, tem sua entalpia padrão de formação igual a zero.

Já o metano, tem sua formação e calor padrão de formação descrito pela Equação 8



Para o carbetto de tungstênio, a síntese pode ser descrita conforme Gupta e Siegle (1975) e Andon (1975) a sequência reacional teórica abaixo, cuja entalpia padrão será:



$$\Delta H_{298}^{\circ} WC = +1196 kJ/mol$$

Desta forma, para a reação global, foi possível se calcular o ΔH_{298}° para ser:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = H_{produtos} - H_{reagentes}$$

$$H_{produtos} = 12\Delta H_{298}^{\circ} WC + 46\Delta H_{298}^{\circ} H_2O + 10\Delta H_{298}^{\circ} NH_3$$

Ou seja:

$$H_{produtos} = 758 kJ$$

$$E$$

$$H_{reagentes} = \Delta H_{298}^{\circ} APT + 12\Delta H_{298}^{\circ} CH_4 + 12\Delta H_{298}^{\circ} H_2$$

Assim:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 1655,6 \text{ kJ}$$

Percebe-se, portanto, um valor de variação de entalpia padrão bastante positivo, indicando a necessidade de fornecimento de energia externa para a ocorrência do processo.

AVALIAÇÃO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO PARA A FAIXA DE TEMPERATURA OPERACIONAL

O cálculo da entalpia da reação de formação do WC foi realizado desde a temperatura ambiente até o intervalo de temperatura operacional (entre 800-1000°C). Essa estimativa foi feita por meio da utilização da Equação XX proposta por PIERSON (1996) e Gronvold (1988), na qual os parâmetros A, B, C, D e E são fornecidos para o WC na Tabela 1.

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = A + BT + CT^2 + DT^3 + \left(\frac{E}{T}\right)$$

Tabela 1. Valores das constantes para estimativa da entalpia de formação padrão para o WC.

A	B	C
$-2,7595.10^3$	8,5025	$2,055.10^{-3}$
D	E	
$-2,4625.10^{-7}$	144246.10^5	

Dessa forma, foram calculados os valores de entalpia padrão para a formação do WC, avaliando a variação da entalpia em função da temperatura (298 K – 1598 K), identificando o comportamento da reação de carbonetação com o aumento da temperatura de reação.

A partir dos valores calculados foi possível construir o gráfico apresentado na Figura 1 da entalpia de formação do WC e tungstênio em função da temperatura.

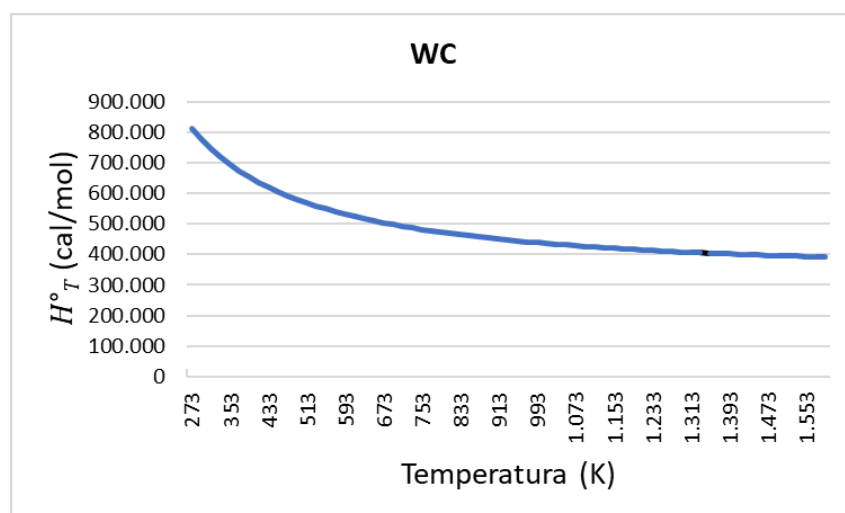
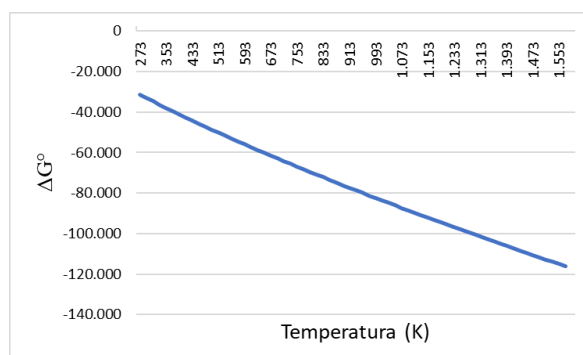


Figura 1: Entalpia padrão para obtenção do WC como função da temperatura.

Diante dos resultados obtidos é possível constatar que o carbetos de tungstênio apresenta uma entalpia de formação positiva, porém que diminui sucessivamente com o aumento da temperatura, de tal modo que na faixa de operação dos processos de síntese por reação gás-sólido, esse valor se encontra na faixa de 150.000 cal/mol.

A partir dessa informação foi possível realizar a estimativa da variação



CONCLUSÃO

A produção dos carbetos refratários exigem um grau de complexidade altíssimo e uma grande quantidade de energia e tempo para sua síntese, comparado a outros tipos de carbetos, devido às altas resistências térmicas, entalpias de formação, e outras propriedades físicas e químicas. Por apresentarem propriedades físicas desempenhadas em altas temperaturas, os carbetos refratários possuem vasta aplicação na indústria aeroespacial, além de serem utilizados como catalisadores em reações.

Com os resultados obtidos neste trabalho foi possível constatar que o carbetos de tungstênio apresenta uma entalpia de formação que diminui com o aumento da temperatura do processo, apesar de

positiva. Na faixa operacional para as reações gás-sólido esse valor é de aproximadamente 150.000 cal/mol.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio fornecido pela UFRN por meio da Pro Reitoria de Pesquisa (PROPESQ) e à Escola de Ciências e Tecnologia, bem como ao CNPq para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Andon, R. J. L. et al. Heat capacity and entropy of tungsten carbide. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 7, n. 11, p. 1079-1084, 1975.
- Buchel, P.; Moretto, K. H.; Woditsch, H. H.; *Industrial Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Wiley-VCH, 2000.
- Cano, T.M., Costa, J.L. da, Nesi, J. de R., *Tungstênio*, 2017.
- Castro, F.F de, Peiter, C. C., Goes, G. S. MINERAIS ESTRATÉGICOS E AS RELAÇÕES ENTRE BRASIL E CHINA: OPORTUNIDADES DE COOPERAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA MINERAL BRASILEIRA, *Revista tempo do mundo*, n° 24, p. 349 a 378, 2020.
- Departamento Nacional de Pesquisa Mineral (DNPM), *Anuário Estatístico do setor Mineral*, 2019
- Departamento Nacional de Pesquisa Mineral (DNPM), *Sumário Mineral*, 2015.
- Gomes, K.K.P. , Síntese e caracterização do carbetto de molibdênio nanoestruturado para fins catalíticos na reação de oxidação parcial do metano, Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil, 2006.
- Gupta, D. K.; Seigle, L. L. Free energies of formation of WC and W₂C, and the thermodynamic properties of carbon in solid tungsten. *Metallurgical Transactions A*, v. 6, n. 10, p. 1939, 1975.
- Gronvold, F. et al. Heat capacity and thermodynamic properties of ditungsten carbide, W₂C_{1-x}, from 10 to 1000 K. *Thermochimica acta*, v. 129, n. 1, p. 115-125, 1988.
- Khabbaz, S. , Honarbakhsh-Raouf, A., Ataie, A., Saghafi, M. Effect of processing parameters on the mechanochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 41(2013)402–407. doi:10.1016/j.ijrmhm.2013.05.014.
- Lee, J. S.; Oyama, S. T.; Boudart, M. Molybdenum Carbide Catalysts. I. Synthesis of Unsupported Powders. *J. Catal.* 1987, 106 (1), 125– 133, DOI: 10.1016/0021-9517(87)90218-1

Capítulo 3



10.37423/240108693

LODO DE SISTEMAS DE TRATAMENTO UTILIZADO PARA ESCOPO ENERGÉTICO

Manoel Fábio da Rocha

Universidade Estadual de Maringá

Jeane de Almeida do Rosário

Universidade do Estado de Santa Catarina

Patrícia Fuck de Andrade

Universidade do Estado de Santa Catarina

Vinícius Nascimento

Universidade do Estado de Santa Catarina

Carolina Meurer

Universidade do Estado de Santa Catarina



Resumo: As diversas ações antropogênicas, como mineração, industrialização, processo de urbanização, atividades agropecuárias, entre outras, podem ocasionar passivos ambientais aos solos, ar e águas. Uma adequada disposição dos lodos advindos de sistemas de tratamentos seria uma solução viável para evitar contaminações do solo, de lençóis freáticos e emissão de poluentes na atmosfera. A presente pesquisa teve por objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre estudos, pesquisas e experimentos ao redor do mundo sobre a destinação de lodo advindos de sistemas de tratamento para fins energéticos. A pesquisa foi realizada nos meses de outubro e novembro de 2022, em bases de dados como Science Direct e Portal de Periódicos da CAPES, a partir de palavras-chave como: tratamento de lodo; tratamento de lodo para fins energéticos; e o próprio título da pesquisa. A análise quantitativa foi obtida através da caracterização dos estudos encontrados na base de dados, como: artigo de revisão, artigo de pesquisa, enciclopédia, entre outros. A análise qualitativa se deu através das principais contribuições e resultados alcançados nos presentes trabalhos encontrados sobre o tema. Assim, as informações foram cruzadas e compiladas para elaboração do presente trabalho.

Palavras-chave: Atividades antrópicas, Poluição, Estação de Tratamento.

INTRODUÇÃO

As atividades antrópicas geram grandes impactos e passivos ambientais ao solo, mananciais de água, plantas e animais, incluindo o ser humano, através de processos de urbanização, industrialização, entre outros (DANIEL, 2018). Consoante o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em sua mais recente pesquisa sobre saneamento básico no Brasil (PNSB), no ano de 2017, o órgão constatou que com exceção da Região Sudeste (95,9%), todas as outras apresentaram serviço de saneamento com percentual inferior a 50, a saber: Região Norte, 13,8%; Região Centro-Oeste, 38,1%; Região Sul, 40,9%, Região Nordeste, 49,0% (IBGE, 2020), o que é preocupante visto o tamanho do país e de sua população.

É possível traçarmos um paralelo entre o crescimento da população mundial com consequente aumento dos processos industriais para atender as demandas da sociedade e como isso tem trazido à tona inúmeras discussões sobre a destinação correta dos efluentes e rejeitos gerados com os processos fabris e o tratamento de efluentes (IMAI, 2010).

A destinação mais comum para este lodo são os aterros industriais. No entanto, essa alternativa além de onerosa, não se mostra a melhor opção dos pontos de vista técnico e ambiental. Conforme PEQUENO (2020) objetivando a sustentabilidade, o ideal é que esses resíduos possam ser reaproveitados, evitando passivos ambientais e preservando os recursos naturais.

O gerenciamento do lodo de esgoto proveniente de estações de tratamento é uma atividade de grande complexidade e onerosa que quando mal executada, pode comprometer os benefícios ambientais e sanitários esperados destes sistemas (ABREU, 2017).

Para ser utilizado, o lodo deve ser submetido a etapas de tratamento que tem por objetivo reduzir o teor de matéria orgânica biodegradável, organismos patogênicos e a quantidade de água (VANZETTO, 2012). O lodo tem sido utilizado como fonte de biomassa para a produção de energia, visando diminuir custos dispendiosos com tratamento e também o seu descarte no meio ambiente (TSAI et al., 2009).

O objetivo deste trabalho é promover uma pesquisa quali-quantitativa sobre o tema do aproveitamento energético do lodo de sistemas de tratamento, buscando artigos publicados sobre o assunto e visando sanar dúvidas levantadas sobre a destinação, utilização e eficiência deste material.

METODOLOGIA

A revisão para elaboração deste artigo foi realizada nos meses de outubro a novembro de 2022, tendo como base de metodologia o trabalho de SARTOR et al. (2021). A pesquisa destes autores seguiu as diretrizes propostas por

PULLIN; STEWART (2006), que levanta algumas sugestões para a realização de uma pesquisa de revisão bibliográfica, classificando-as por etapas.

A 1ª etapa se dá pelo planejamento, onde é necessário questionar as lacunas a serem exploradas pelo estudo, além de levantar dúvidas sobre a temática envolta do assunto (SARTOR et al; 2021). As etapas da diretriz proposta por PULLIN; STEWART (2006), incluem além do planejamento e a realização de uma revisão, a elaboração de um protocolo, estratégia de pesquisa, inclusão e extração de dados e posterior análise destes.

Com a problemática do lodo já explicada anteriormente nesta pesquisa, definiu-se então os questionamentos para nortear a mesma. Os questionamentos levantados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Questionamentos norteadores para a realização do levantamento quali-quantitativo.

1 ^o	Quais as melhores formas de aproveitamento do lodo?
2 ^o	A queima do lodo pode gerar energia?
3 ^o	É viável a queima do lodo na geração de energia para uma unidade fabril?
4 ^o	A queima do lodo pode gerar algum outro material prejudicial ao meio ambiente?
5 ^o	Qual a quantidade de pesquisas e experimentos realizados sobre o assunto?
6 ^o	Por que não se tem muito material sobre a queima do lodo?

Fonte: Os Autores (2022).

Para a busca dos artigos utilizou-se o website do Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) do Ministério da Educação e Cultura (MEC), estabelecendo palavras-chave (Tabela 2) para o refino das buscas no portal.

Tabela 2: Palavras-chave utilizadas na pesquisa.

Palavras-chaves:	Lodo	Aproveitamento	Geração	Energético	Energética	Queima

Fonte: Os Autores (2022).

Consoante SARTOR et al. (2021), para a triagem dos trabalhos mais relevantes foram descartadas publicações consideradas literatura cinza, como, pesquisas não publicadas ou publicadas de forma não comercial (anais de conferência, teses e dissertações, relatórios de pesquisa e boletins informativos) e para a etapa final de seleção dos artigos, leu-se os resumos e verificou-se a conexão do estudo com a temática proposta para esse artigo, os que não estivessem atendendo a este crivo foram descartados.

Após selecionados, os artigos foram compilados numa listagem no software Excel, após as extrações dos dados principais como, título, ano de publicação, local do estudo e identificador de objeto digital (DOI).

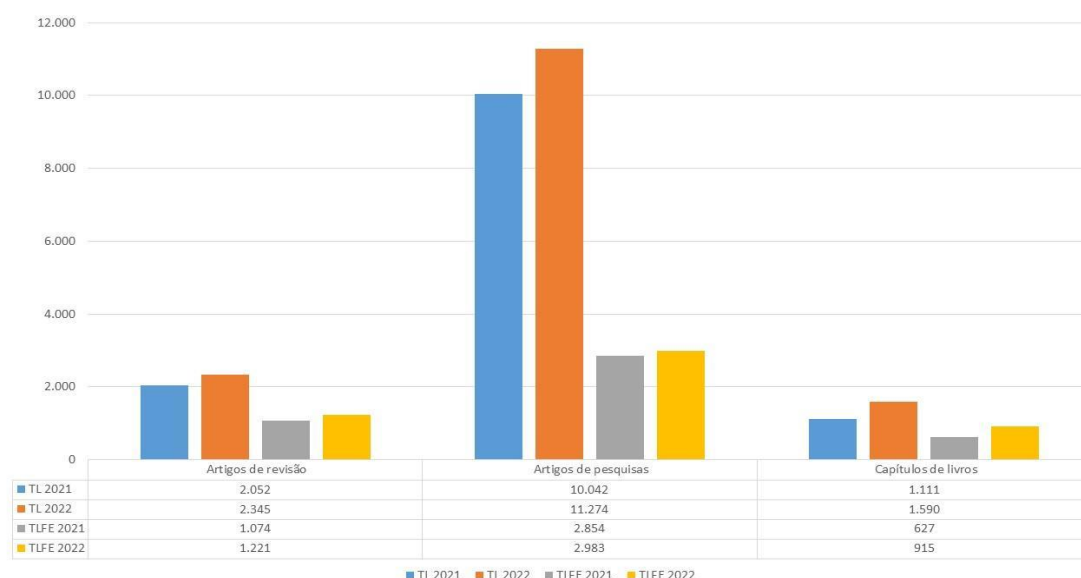
Após realizada a listagem e organização, realizou-se as análises qualitativa e quantitativa dos artigos. Obteve-se análise quantitativa pelo método de estatística descritiva, a fim de atingir uma abordagem bibliométrica, para categorização dos artigos por: ano, local do estudo, periódico de publicação, metodologia utilizada, nível de evidência e principais abordagens.

Para a análise qualitativa selecionou-se as contribuições e resultados mais relevantes, sobre o prisma da destinação adequada do lodo de sistemas de tratamento e seus potenciais para fins energéticos, sendo de maneira prática e consistente juntadas as informações, cruzadas e compiladas para elaboração da presente revisão bibliográfica.

RESULTADOS

De acordo com os dados obtidos pela base de dados Science Direct, em relação às publicações referentes aos anos de 2021 e 2022, percebemos que a maioria das publicações são artigos de revisão e artigos de pesquisas, seguidos por capítulos de livros (Figura 1).

Figura 1: Três principais tipos de publicações (Artigos de revisão; Artigos de pesquisas e Capítulos de livros) sobre o tema da pesquisa, obtidas pela Science Direct, para os anos de 2021 e 2022. TL= Tratamento de Lodo; TLFE = Tratamento de Lodo para Fins Energéticos.



Fonte: Os Autores (2022).

DISCUSSÃO

Em trabalhos realizados por TEOH e LI (2020), foram avaliados e revisados os avanços alcançados em relação a 67 estudos, entre eles trinta e duas revisões de literatura, entre os anos de 2000 e 2018, utilizando-se a metodologia de avaliação semi-quantitativa, sendo mostrada a capacidade de reduzir o volume/peso dos lodos e também dos passivos ambientais ocasionados pelos distintos métodos de tratar o lodo, ou seja, químico, biológico, térmicos e termoquímicos.

PRADEL et al. (2016) focam na conscientização sobre a importância da avaliação do ciclo de vida (ACV) e o ajuste da transição do lodo com status de “resíduo” para “produto”. KACPRZAK et al. (2017) introduziram padrões de julgamento tidos por fundamentais para o conceito de economia circular relacionada ao lodo, definido por eles como sendo “do desperdício aos recursos”. YOSHIDA et al. (2013) revisaram 35 estudos sobre ACV em relação à pesquisa de lodo e mencionaram as principais técnicas e métodos, mas não investigou esses estudos minuciosamente. BARRY et al. (2019) focaram no tratamento do lodo objetivando diminuir sua massa/volume, reduzindo gastos com descarte e mitigando possíveis riscos à saúde humana.

Em trabalhos realizados no Reino Unido, TARPANI et al. (2020) estudaram sobre os impactos ambientais do ciclo de vida de métodos de tratamento de lodo de esgoto para recuperação de energia e de recursos considerando a ecotoxicidade de elementos-traço e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, focando aqui na ACV. Trabalho parecido, em relação a analisar o ciclo de vida realizaram ROSTAMI et al. (2020) ao realizar uma avaliação comparativa de alternativas de disposição de lodo de esgoto em Mashhad, no Irã e possíveis maneiras de obter energia através do mesmo.

Quando colocamos o termo “destinação de lodo de sistemas de tratamento para fins energéticos”, entre parênteses aparecem pouquíssimos trabalhos, o que nos sugere a necessidade da realização de estudos e pesquisas mais aprofundadas no conteúdo.

No Portal da CAPES quando colocamos o título da presente pesquisa entre aspas, ou seja, “Lodo para fins energéticos”, a busca encontra poucos artigos relacionados ao tema. Os resultados encontrados estão mencionados abaixo.

Nos estudos sobre lodos provenientes de reatores UASB, se for desidratado por filtro prensa e submetido à secagem para melhoria do poder calorífico, pode ser usado como um combustível para abastecer consumidores na região, em substituição da lenha ou do carvão (ROSA; MELO; CHERNICHARO, 2016).

Em outro estudo Rosa, Neves e Chernicharo (2018) sugere que as principais alternativas para o aproveitamento energético do lodo provenientes de tratamento anaeróbio, relacionam-se com a queima direta do material, o uso do subproduto como fonte de energia em cimenteiras e a co combustão do lodo com outras fontes de biomassa.

O sistema de geração de energia, a partir do biogás, produzido por processos físicos, químicos e microbiológicos ocorridos na biodigestão do lodo de ETEs, é composto essencialmente por captação do gás, processamento e conversão do gás (SILVA, 2015).

O estudo avaliou o desempenho do lodo com diferentes concentrações de resíduos agroindustriais para obtenção de biogás para fins energéticos, através da biodigestão anaeróbia. Os resultados obtidos indicaram eficiência na produção de biogás na mistura de 60% de dejetos suíno e 40% lodo e sangue. A codigestão de biomassas residuais é capaz de promover melhores rendimentos na produção de biogás para fins de seu aproveitamento como fonte renovável de energia (HASAN; MARDER; FEITOSA; MACHADO; GONÇALVES; FELDKIRCHER; KONRAD, 2017).

CONCLUSÃO

Há potencial para estudos e futuros trabalhos sobre esta linha de pesquisa, em contrapartida quando tratamos deste tema em relação às publicações brasileiras, percebe-se a necessidade de mais publicações sobre o mesmo, visto que no país ainda enfrentamos problemas com aterros sanitários a céu aberto, lodo sendo utilizado na agricultura sem o devido tratamento, dentre outros, além de estudos mais aprofundados sobre a viabilidade da utilização do lodo para fins energéticos no Brasil.

REFERÊNCIAS

- ABREU, A. H. M. de. Reciclagem Agrícola e Florestal de Lodo de Esgoto no Estado do Rio de Janeiro. Tese (Doutorado) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Florestas. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais. Seropédica, 2017.
- BARRY, D.; BARBIERO, C.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. Pyrolysis as an economical and ecological treatment option for municipal sewage sludge. *Biomassa Bioenerg.* Páginas 472-480. 2019.
- DANIEL, E.S. Aplicação de cobre, crescimento, morfogênese e nutrição mineral em gramíneas tropicais. Tese (Doutorado) Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2018.
- HASAN, C.; MARDER, M.; FEITOSA, A. K.; MACHADO, C. A.; GONÇALVES, T. E.; FELDKIRCHER, T.; KONRAD, O. Análise da sinergia de resíduos agroindustriais submetidos a biodigestão anaeróbia visando biogás para aproveitamento energético. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v.8, n.3, p.190-199, 2017.
- IMAI, M. H. Aproveitamento energético do lodo de ETEI de indústria de papel no Município de Correia Pinto/SC. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa nacional de saneamento básico 2017: abastecimento de água e esgotamento sanitário / IBGE, Coordenação de População e Indicadores Sociais. - Rio de Janeiro; 124 páginas, ISBN 978-65-87201-11-5. 2020.
- KACPRZAK, M.; NECZAJ, E.; FIJALKOWSKI, K.; GROBELAK, A.; GROSSER, A.; WORWAG, M. Sewage sludge disposal strategies for sustainable Development. *Revista Ambiente*, 156, páginas 39 – 46. 2017.
- PEQUENO, O. T. B. de L. Incorporação de resíduo industrial de granito na impermeabilização da camada de base do aterro sanitário em Campina Grande–PB. 91 páginas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia. 2020.
- PRADEL, M.; AISSANI, L.; VILLOT, J.; BAUDEZ, J. C.; LAFOREST, V. From waste to added value product: towards a paradigm shift in life cycle assessment applied to wastewater sludge: a review. *Journal of Cleaner Production*, 131, páginas. 60 – 75. 2016.
- PULLIN, A. S.; STEWART, G. B. Guidelines for systematic review in conservation and environmental management. *Conservation Biology*, v. 20, n. 6, páginas 1647–1656, 2006.
- ROSA, A. P.; LOBATO, L. C. S.; BORGES, J. M.; MELO, G. C. B.; CHERNICHARO, C. A. L. Potencial energético e alternativas para o aproveitamento do biogás e lodo de reatores UASB: estudo de caso estação de tratamento de efluentes laboreaux (itabira). *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 21, n. 2, p. 315-328.
- ROSA, A. P. ; NEVES, R. C. ; CHERNICHARO, C. A. Aproveitamento energético dos subprodutos, lodo e biogás, a partir do tratamento anaeróbio de efluentes pelo uso de processos termoquímicos. *Revista Engenharia na Agricultura - Reveng*, v. 26, n. 1, p. 26-34.

- ROSTAMI, F.; TAFAZZOLI, S. M.; AMINIAN, S. T.; AVAMI, A. Comparative assessment of sewage sludge disposal alternatives in Mashhad: a life cycle perspective. *Ambiente. ciência Poluir. Res. Int.* 27. Páginas 315 – 333. 2020.
- SARTOR, L de B.; RUDECK, V. H. P.; DO ROSÁRIO, J, de A. Modelos físicos de deposição de poeira e limpeza de módulos fotovoltaicos: uma revisão. Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. *Revista Tecnologia*, 12 páginas. 2021.
- SILVA, H. J. da. Produção de Biofertilizantes e Aproveitamento Energético do Biogás Proveniente da Digestão Anaeróbia do Lodo Produzido em Ete: Uma Avaliação do Potencial da Cidade de Cristina (Mg). *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 4, p. 87-110, 2015.
- TARPANI, R. R. Z.; ALFONSIN, C.; HOSPIDO, A.; AZAPÁGICO, A. Life cycle environmental impacts of sewage sludge treatment methods for resource recovery considering ecotoxicity of heavy metals and pharmaceutical and personal care products. *Journal Environ. Gerenciar* , 260, Artigo 109.643. 2020.
- TEOH, S. K.; LI, L. Y. Feasibility of alternative sewage sludge treatment methods from a lifecycle assessment (LCA) perspective. *Journal of Cleaner Production*. volume 247. 2020.
- TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, J. H.; SU, T. Y.; CHANG, Y. M. Characterization of bio-oil from induction-heating pyrolysis of foodprocessing sewage sludges using chromatographic analysis. *Bioresource Technology*, v. 100, páginas 2650–2654, 2009.
- YOSHIDA, H.; CHRISTENSEN, T. H.; SCHEUTZ, C. Life cycle assessment of sewage sludge management: a review. *Revista Gestão de Resíduos*. Volume 31, páginas 1083 – 1101. 2013.
- VANZETTO, A. S. Análise das alternativas tecnológicas de desaguamento de lodos produzidos em estações de tratamento de esgoto. 185 páginas. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília – Brasília/DF, 2012.

ENGENHARIA: A MÁQUINA QUE CONSTRÓI O FUTURO

VOLUME XVIII

 conhecimentolivre.org/home
 contato@conhecimentolivre.org
 [editoraconhecimentolivre](https://www.instagram.com/editoraconhecimentolivre)



EDITORA CONHECIMENTO LIVRE