

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS POR ANÁLISE TÉRMICA: PERSPECTIVAS DE USO COMO MATERIAL FILTRANTE PARA ÁGUAS RESIDUÁRIASRoberta A. P. Beluco^a, Elias Y. Ionashiro^a e Núbia N. de Brito^{a,*}^aInstituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 74690-900 Goiânia – GO, Brasil

Recebido em 22/06/2022; aceito em 26/10/2022; publicado na web 09/01/2023

CHARACTERIZATION OF SOLID RESIDUES THROUGH THERMAL ANALYSIS: UTILIZATION PERSPECTIVE AS FILTER MATERIAL FOR WASTEWATER TREATMENT. Metallurgical waste and vermiculite are solid residues that have potential of utilization as filtering material. Nevertheless, they are commonly discarded. These materials have chemical sites like Si-O, Si-O-Si in vermiculite or have good ionic exchange properties like iron oxide compounds that can be used in adsorption processes. When these materials are combined with a synthetic blanket (OH, C=C, CO and C-H groups), it composes a filter layer with potential to be used in wastewater treatment. In this article, these materials were chemically treated and characterized by Thermogravimetry (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and coupled TG-FTIR. The results suggest that organic compound contamination was not found after chemical treatment, which could have remained over the unity operations in the Metallurgical processes. The thermal and acid treatments influenced a major formation of iron oxide formation, but its oxidation degree (FeO, Fe₂O₃, or Fe₂O₃.FeO) were dependent on the sample granulometry. The Vermiculite shows an irreversible chemical modification after thermal treatment. The characterization of these residues shows its potential use as material in filter construction. Hence, it is fundamental to minimize the environmental impacts as well as to diminish the production costs in wastewater treatment.

Keywords: filter; industrial solid residue; wastewater treatment.

INTRODUÇÃO

A filtração lenta é uma tecnologia simples que é utilizada com sucesso por mais de 200 anos na purificação da água.¹ O tratamento consiste em fazer a água percolar através de um meio granular com a finalidade de remover impurezas físicas, químicas e biológicas,² além de apresentar um baixo custo de construção, manutenção e simplicidade de operação.³

A eficiência obtida nos filtros lentos de areia é explicada pela baixa taxa de filtração (2-10 m³/m²dia) e o tamanho efetivo do meio granular utilizado (0,1-0,3 mm), também é atribuída aos processos biológicos onde há formação de uma camada composta por organismos biológicos e detritos (chamado de superfície de coesão ou *schmutzdecke*).^{4,5} Essa camada biológica contribui significativamente para degradação de alguns compostos poluentes, além disso, existe a possibilidade de seu funcionamento como um reator aeróbio e anaeróbio simultaneamente, conjuntamente à ação dos mecanismos físico-químicos.^{6,7}

Os mecanismos físico-químicos, tais como ação física de coar, impacto inercial, interceptação, sedimentação, difusão, ação hidrodinâmica, interação de *Van der Waals* e atrações eletrostáticas são fundamentais para eficiência do processo. No entanto, os estudos com filtração lenta são focados no tratamento de água para abastecimento público, cujas carreiras de filtração são compostas fundamentalmente por areia, antracito, carvão ativado, e pedregulho.⁴

O processo de filtração lenta em areia e carvão ativado também tem sido utilizado na remoção de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais contendo paracetamol, cafeína e triclosan na concentração de 25 µg L⁻¹. O filtro lento com 20 cm de carvão ativado e operando a uma taxa de filtração de 10 cm h⁻¹ alcançou 98,2% de remoção de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais. Os autores concluíram que a investigação em escala laboratorial mostrou que o filtro lento com carvão ativado é potencialmente eficiente como tratamento terciário.⁸

Pereira e Brito,⁵ no tratamento de efluente de laboratório químico conjugando um filtro lento (composto por areia e mantas sintéticas não tecidas) precedido por coagulação/floculação e reagente de Fenton obtiveram remoções de 75% de Demanda Química de Oxigênio (DQO), 94% de fenóis totais e 88% de Carbono Orgânico Total (COT).

Dentro desse contexto, a tecnologia de tratamento por filtração é também caracterizada como um processo em que ocorrem fenômenos de adsorção. No artigo de revisão de Bhatnagar e Sillanpaa⁹ os autores apontaram diversas tentativas para desenvolver adsorventes de baixo custo utilizando resíduos de agroindústrias e municipais.

O uso de adsorventes alternativos é atrativo pela sua contribuição na redução dos custos e na disposição de resíduos sólidos contribuindo com a proteção ambiental. Os adsorventes mais estudados e experimentados foram: resíduos de arroz e trigo, resíduos do processamento de chá e café, resíduos de coco, resíduos de amendoim, cinzas volantes, resíduos da indústria siderúrgica, resíduos provenientes da indústria de alumínio (lama vermelha), resíduos da indústria de fertilizantes, resíduos da indústria do couro, resíduos da indústria de papel, lodos provenientes de tratamento da fase aquosa de indústrias e terra diatomácea.⁹⁻¹¹

Nessa pesquisa o objetivo principal foi o estudo de materiais alternativos, de baixo custo e que apresentem sustentabilidade ambiental, a fim de serem utilizados em processos de filtração. Para isso foi verificado a viabilidade do uso de resíduos sólidos que seriam descartados no meio ambiente, sem nenhuma finalidade benéfica, para realizar processos de filtração lenta no tratamento de efluentes industriais.

Resíduos sólidos representam alternativas de baixo custo para composição das carreiras de filtração, tais como vermiculita expandida massapé paulistana (comercial) e o resíduo da indústria metalúrgica. Utilizar resíduos sólidos na tentativa de tratar outros resíduos como no caso de efluentes industriais vem de encontro com princípios da química verde e da sustentabilidade econômica.

A escolha da vermiculita expandida massapé paulistana deve-se ao fato da mesma se apresentar como um silicato hidratado de

*e-mail: nubiabrito@ufg.br

alumínio e magnésio que na natureza ocorre como flocos laminados, sendo muito explorada comercialmente com a propriedade de apresentar boa capacidade de troca iônica, fundamental para um processo de filtração.¹²

Pesquisas realizadas por Mysore e colaboradores,¹³ utilizaram a vermiculita expandida na forma granular em estudo de filtração de matrizes contendo óleos nas concentrações entre 10,6 a 120 mg L⁻¹. Os resultados apontaram remoções na ordem de 30 a 82% de emulsões contendo óleos dependendo das variáveis otimizadas.

De Andrade e Brito⁴ estudaram a filtração lenta utilizando resíduos provenientes da agroindústria como meio filtrante: cascas de arroz, vermiculita e sabugo de milho carbonizado, bem como, o uso de mantas sintéticas não tecidas entre as camadas filtrantes. O filtro desenvolvido foi aplicado ao tratamento de efluente da indústria cosmética. Os principais resultados obtidos foram um valor final de demanda química de oxigênio (DQO) na ordem de 255,98 mg O₂ L⁻¹ e turbidez final de 18,9 UNT valores estes, que se enquadram nos valores dos parâmetros estaduais e federais exigidos para descarte em mananciais.⁴

Remoções de carbono orgânico total (COT) de 54,84% e de fenóis totais de 68,78% foram importantes porque representam diminuição na concentração de matéria orgânica recalcitrante que poderia causar impactos ambientais em mananciais. Atenção também foi dada ao monitoramento da concentração de metais: Cádmio, Chumbo, Níquel, Cobalto, Magnésio e Manganês pós-filtração lenta, que ficaram dentro dos valores estabelecidos pelas legislações ambientais.⁴

Já o resíduo metalúrgico representa as indústrias siderúrgicas e metalúrgicas, as quais geram uma quantidade significativa desses materiais sólidos com alto teor de ferro que nem sempre podem ser reaproveitados em sua totalidade no processo produtivo.¹⁴ Esses óxidos de ferro são compostos de baixo custo e abundantes na crosta terrestre, sendo muito utilizados em aplicações tecnológicas industriais devido ao seu comportamento químico redox, sua baixa toxicidade e capacidade adsorviva para um processo de filtração.¹⁵

Wending e colaboradores¹⁶ observaram em seus estudos que subprodutos de mineração ou metalúrgicos podem ser potencialmente utilizados como meio filtrantes em sistemas de tratamento de águas residuárias, uma vez que esses materiais podem oferecer um custo-benefício para a remoção de nutrientes e carbono orgânico dissolvido (COD) em águas.

Sendo assim este trabalho propôs a utilização de algumas técnicas de análise térmica e a espectroscopia na região do infravermelho, a fim de se caracterizar as propriedades químicas e térmicas das amostras de resíduos sólidos (vermiculita expandida, resíduo metalúrgico) e mantas sintéticas não tecidas, anterior e posterior a tratamento químico (das amostras) para determinar se esses materiais, que muitas vezes seriam descartados causando impactos ambientais, possuem potencial para serem utilizados como material filtrante.

Outro intuito do trabalho foi utilizar as técnicas termoanalíticas para obter informações sobre o comportamento térmico dos materiais estudados, já que grande parte desses materiais é submetida à calcinação e aquecimento como destino final de descarte. No caso do resíduo metalúrgico, o processo de formação de óxidos sob aquecimento gerou informações relevantes para outros processos que serão estudados posteriormente, como a influência destes óxidos em estudos de capacidade adsorviva, no uso em processos oxidativos avançados e no reaproveitamento desses resíduos após a eliminação de material adsorvido por calcinação.

PARTE EXPERIMENTAL

As amostras estudadas foram preparadas de acordo com os procedimentos descritos abaixo, e posteriormente foram

caracterizadas utilizando as técnicas de termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), e a técnica acoplada de termogravimetria com análise dos gases liberados por espectroscopia na região do infravermelho (TG-FTIR), e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Manta sintética não tecida

A manta sintética não tecida utilizada foi da marca Geotextil GeoFort GF modelo 17 denominada de M1. A manta M1 é caracterizada por: 95,70% de porosidade, superfície específica de 2,53 m² m⁻³, gramatura 400 g m⁻², espessura de 3 mm e composição 100% polipropileno. Essa manta foi caracterizada, sem nenhum tratamento prévio, sendo enviada para as análises na forma em que é comercializada.

Amostras de vermiculita expandida massapé paulistana (comercial)

A amostra de vermiculita expandida bruta foi subdividida em três grupos de caracterização: amostra bruta, amostra lavada e amostra calcinada.

A amostra bruta foi caracterizada sem nenhum tratamento prévio da amostra comercial.

A amostra lavada de vermiculita foi obtida colocando-se a amostra bruta sob agitação durante 30 minutos em um béquer com 300 mL de água deionizada em seguida a água foi removida, e os materiais foram secos em estufa a 105 °C por 24 horas. Após esse processo, a vermiculita foi então separada granulometricamente utilizando uma peneira de abertura de 1,18 mm (16 mesh), sendo utilizado o material menor que 1,18 mm (que passa pela peneira), conforme metodologias adaptadas de Kok e colaboradores.¹⁷

Parte dessa amostra foi encaminhada para o processo de calcinação onde, cerca de 50 gramas da amostra, foi transferida para um cadinho de porcelana e submetida ao aquecimento, até a temperatura de 1000 °C, por 4 horas. Para isso foi utilizada uma mufla EDGCON 2000, da EDG Equipamentos, Brasil, com razão de aquecimento de 50 °C min⁻¹.

Importante ressaltar que, segundo estudos realizados por Chui,¹² a análise de fluorescência de raios X na vermiculita em estudo apresentou as maiores composições de: 39,8% de SiO₂, 10,9% de Al₂O₃, 5,1% de Fe₂O₃ e 24,9% de MgO.

Amostras de resíduo metalúrgico (resíduo de ferro)

A fim de se avaliar o impacto do tamanho de partículas desses resíduos metalúrgicos, foi realizada previamente a separação do resíduo de ferro em duas amostras com granulometrias diferentes; a primeira amostra foi separada com o uso de uma peneira granulométrica para que se tivessem partículas de tamanho menor que 500 µm (35 mesh) e a segunda amostra separada com o uso de uma peneira granulométrica para que se tivessem partículas de tamanho menor que 75 µm (200 mesh).

Para a separação do resíduo metalúrgico foram utilizadas peneiras granulométricas de aço inox da marca TPL (Tamis Produtos Laboratoriais). Após a etapa de peneiramento, ambas as amostras foram submetidas à separação magnética, a fim de separar o ferro de outros materiais não magnéticos, conforme metodologia adaptada de Cavalotti.¹⁸

Cada uma dessas amostras foi subdividida em mais três grupos, que foram os mesmos utilizados para a vermiculita: resíduo bruto (a amostra de ferro, sem nenhum tratamento prévio), resíduo lavado com HCl e resíduo lavado com HCl e calcinado.

Nas amostras tratadas com HCl, cerca de 60 gramas dos resíduos metalúrgicos, separados granulometricamente, foram lavados com 100 mL de uma solução de HCl 10% (m/v) (aproximadamente $1,18 \text{ mol L}^{-1}$), preparada a partir de uma solução de HCl 36% (m/m) da marca Sigma-Aldrich. O sistema foi submetido à agitação por um intervalo de tempo de cinco minutos, este procedimento foi repetido por três vezes. Após o tratamento com HCl, a amostra foi lavada com água destilada em um intervalo de tempo de cinco a sete minutos. A lavagem foi repetida até que água de lavagem se apresentasse límpida. A amostra então foi seca à temperatura ambiente, conforme metodologia adaptada de Cavalotti.¹⁸

Parte das amostras, após a lavagem com HCl, foi separada e submetida a calcinação a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera estática. Para este procedimento, cerca de 50 gramas de cada uma das amostras foram transferidas para cadinhos de porcelanas e submetidas ao aquecimento, até a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, por 4 horas, após atingir a temperatura máxima. Para isso foi utilizada uma mufla EDGECON 2000, com razão de aquecimento de $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Importante ressaltar que conforme estudos realizados por Andrade^{15,19} a análise de fluorescência de raios X no resíduo metalúrgico sem tratamento prévio apresentou 96,64% de Fe_2O_3 e 3,76% de Al_2O_3 . Já para o resíduo metalúrgico com tratamento prévio ácido foi possível obter: 0,10% de SiO_2 , 0,27% de TiO_2 , 10,68% de Al_2O_3 , 87,31% de Fe_2O_3 , 0,38% de MnO , 0,21% de MgO , 1,04% de CaO , 0,22% de Na_2O , 0,45% de K_2O e 0,24% de P_2O_5 .

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho da marca Nicolet iS10 FT-IR, da Thermofisher Scientifics (EUA) com transformada de Fourier, com célula gasosa e detector S KBr. Utilizou-se um acessório de reflexão atenuada (ATR), com janela de diamante/ZnSe, faixa de varredura no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} com 32 varreduras por espectro, a uma resolução de 4 cm^{-1} .

Termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier simultâneas (TG-DSC-FTIR)

As medidas de análise térmica foram realizadas no equipamento Thermal Analysis System STAR, modelo TG/DSC-1, da Mettler Toledo (EUA), capaz de operar da temperatura ambiente até $1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Os termopares para a amostra e referência foram de Pt / Pt-Rh 13% (m/m) com sensibilidade da balança $0,1 \text{ } \mu\text{g}$. O sistema foi calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante.

As curvas foram obtidas em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($100 \text{ } \mu\text{L}$), com massa de amostra de aproximadamente 20 mg , razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Outras razões de aquecimento foram testadas, mas em $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ obteve-se melhor definição dos eventos sem que houvesse uma demora muito grande nas análises realizadas (cerca de 80 minutos por curva). A atmosfera utilizada foi ar com fluxo de 100 mL min^{-1} , gerada por um compressor de ar comprimido e passado por um dessecador, utilizando um intervalo de temperatura de $30\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$. O sistema de coleta de gases do equipamento TG/DSC foi realizado a partir de uma linha de transferência de aço inoxidável de 120 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro, que foi aquecida a temperatura constante de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. As medidas de FTIR foram realizadas no espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier modelo Nicolet iS10 FT-IR, da Thermofisher Scientific (EUA), utilizando um detector DTGS em uma célula gasosa aquecida a temperatura constante de $225 \text{ }^\circ\text{C}$. No interferômetro, foi utilizado um fluxo de gás N_2 purificado, com

resolução espectral melhor que 4 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho foram registrados com 32 varreduras por espectro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Manta sintética não tecida

A manta sintética não tecida foi analisada sem nenhum tratamento prévio. Os resultados das análises de TG-DSC e FTIR estão dispostos na Figura 1 (a) e (b), respectivamente.

A análise de espectrofotometria na região do infravermelho foi realizada para se caracterizar os constituintes orgânicos da manta sintética não tecida (Figura 1b).

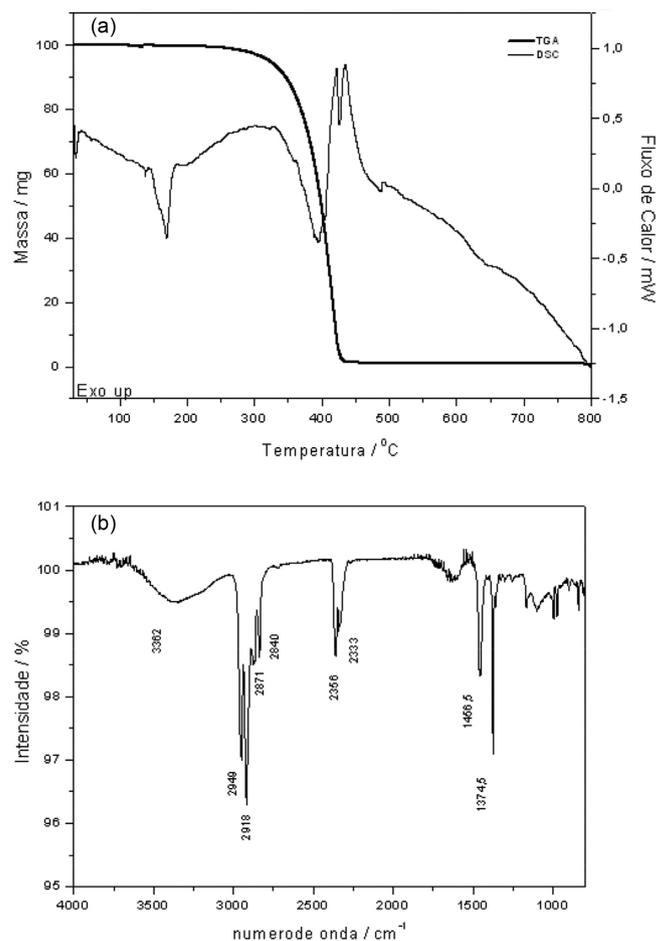


Figura 1. Análise da manta sintética não tecida: (a) TG - DSC $30\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ com razão de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ alumina; (b) Espectroscopia na região do infravermelho $4000\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ pelo método de refletância atenuada, com resolução de 4 cm^{-1}

A partir desta análise foi possível observar uma banda característica em 3362 cm^{-1} atribuída a estiramento OH de água, presente devido à umidade absorvida pela manta sintética não tecida. As bandas em 2949 , 2918 , 2871 e 2840 cm^{-1} são referentes ao estiramento C-H de carbono sp^3 (alcanos), que sempre ocorrem na região entre $3000\text{-}2840 \text{ cm}^{-1}$. Os estiramentos observados em $1456,5 \text{ cm}^{-1}$ e $1374,5 \text{ cm}^{-1}$ são característicos da deformação angular de CH_2 , e deformação angular do grupo metila, respectivamente. Essas absorções estão de acordo com os grupos orgânicos do monômero de polipropileno, ilustrado na Figura 2.

Os picos em $2356,8 \text{ cm}^{-1}$ e 2333 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento assimétrico e simétrico de CO_2 , presente na atmosfera. Foi realizada

a subtração dos gases atmosféricos com uma curva branco, porém o sinal de CO₂ dificilmente é suprimido de forma adequada, devido à operação do aparelho, pois a técnica de reflectância difusa trabalha com a amostra em um espaço que a variação da quantidade de CO₂ nos arredores da amostra causa uma supressão reduzida ou até mesmo uma supressão negativa nesse sinal. O espectro obtido foi comparado com espectros encontrados na literatura, para confirmar a identidade da manta sintética não tecida.²⁰ Estes resultados estão de acordo com as especificações do fabricante.

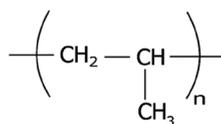


Figura 2. Fórmula do Monômero de Polipropileno

Foram realizadas ainda as análises simultâneas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC), com o intuito de caracterizar o perfil de decomposição e estabilidade térmica da manta sintética não tecida (Figura 1a).

A partir dos dados, foi possível observar que a manta sintética não tecida é estável termicamente até a temperatura de 147 °C, onde ocorre um evento endotérmico, com pico máximo em 169 °C na curva DSC sem perda de massa, o que indica uma transformação física, que é atribuída à fusão do polipropileno.

A presença significativa de polipropileno na composição das mantas sintéticas as torna mais resistentes à abrasão, ao calor, à radiação ultravioleta (UV) e a ação de compostos como ácidos, álcalis e agentes oxidantes, além de serem de custos acessíveis e livres de grupos polares, o que facilita a sua limpeza dentro de um filtro.²¹

Após esse evento a amostra se manteve estável até a temperatura de 255 °C, onde começa a ocorrer a decomposição térmica do composto no intervalo de temperatura de 255-435 °C. A curva DSC apresenta três eventos térmicos muito característicos, indicando que a decomposição ocorre em pelo menos três etapas distintas. Uma referente a um pico endotérmico observado na curva DSC, com máximo em 395 °C, e outros dois eventos referentes aos picos exotérmicos, com máximo em 421 °C e 435 °C, respectivamente. O evento endotérmico em 395 °C que ocorre juntamente com a etapa de decomposição na curva TG é, muito provavelmente, a decomposição da matéria orgânica, seguido da formação de compostos orgânicos gasosos, que foram identificados juntamente com a saída de CO₂ e H₂O no espectro de FTIR do gás. Os picos em 421 °C e 435 °C são referentes à oxidação da matéria orgânica residual, formada no final da etapa de decomposição do polipropileno.

Os gases liberados da decomposição térmica foram coletados e analisados a partir da técnica de TG-FTIR. A sobreposição da curva *Gram-Schmidt* com a curva TG, em função do tempo e a curva de FTIR dos gases no tempo de 38,98 minutos estão dispostas na Figura 3a e 3b, respectivamente.

A curva *Gram-Schmidt* (Figura 3a) indica a quantidade e intensidade de espectros de FTIR gerados pelos gases liberados por todo o processo de análise térmica. Foi possível observar que a decomposição térmica da matéria orgânica gera uma maior quantidade e intensidade de picos de FTIR após 38,91 minutos de análise, coincidindo com o processo de decomposição térmica. O espectro de FTIR para esse tempo de análise está disposto na Figura 3b, e apresenta duas bandas em 2356 cm⁻¹ e 2341 cm⁻¹ referente à eliminação de CO₂, (Figura 3b).

Devido à queima da matéria orgânica em atmosfera de ar, já era esperado a presença de bandas de CO₂ e H₂O, nos espectros obtidos para os gases liberados. Porém, foram observadas pequenas bandas

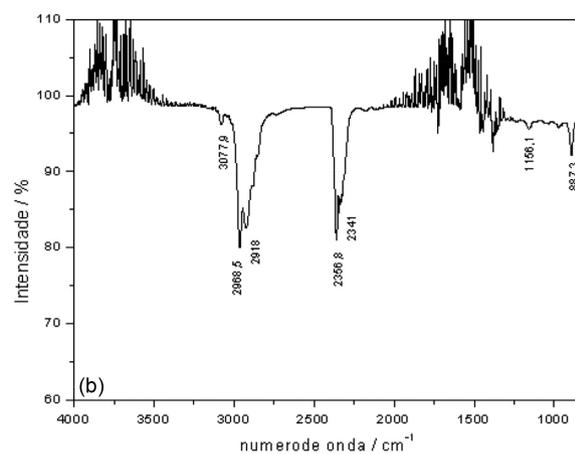
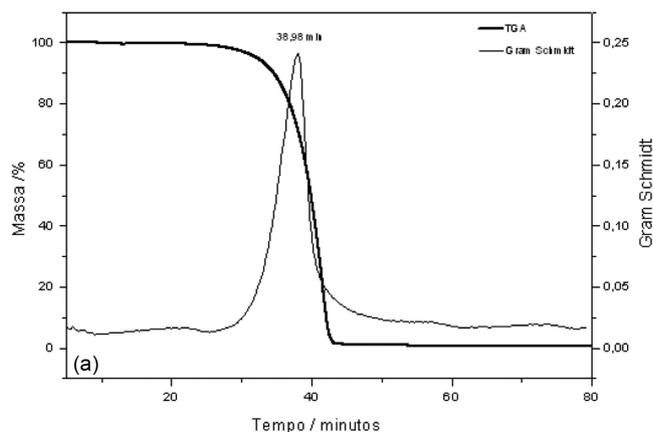


Figura 3. Análise dos gases liberados a partir da decomposição térmica da manta sintética não tecida: (a) TG / Gram-Schmidt; (b) Espectroscopia na região do infravermelho dos gases liberados da decomposição térmica da manta sintética não tecida ao tempo de 38,98 minutos de análise

na região de 3000 cm⁻¹ (3077,9, 2968,5 e 2918 cm⁻¹) e na região entre 1200-800 cm⁻¹ (1156,1 e 887,3 cm⁻¹). A baixa intensidade das bandas e a alta intensidade das bandas de água e CO₂ dificultam a identificação precisa do composto formado, porém é possível sugerir que a banda em 3077,9 cm⁻¹ seria referente a um estiramento C-H de carbono *sp*² (alcenos).

As bandas em 2968,5 cm⁻¹ e 2918 cm⁻¹ são referentes ao estiramento C-H de carbono *sp*³ e as bandas em 1156,1 cm⁻¹ e 887,3 cm⁻¹ as respectivas deformações angulares C-H de carbonos *sp*² e *sp*³. No entanto não é possível apenas com essa análise à identificação do composto formado.

A partir desses espectros de FTIR, é possível inferir que o destino final desse material após seu uso deve ser muito bem planejado, principalmente se for à incineração tendo em vista que, a liberação desses compostos pode aumentar a poluição atmosférica e consequentemente interferir na saúde pública.

Vermiculita expandida (MgFe,Al)₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂·4H₂O

Os resultados das análises das curvas TG da vermiculita expandida bruta e lavada estão dispostos na Figura 4a e 4c, respectivamente, e os espectros de infravermelho da vermiculita bruta e lavada estão dispostos na Figura 4b e 4d, respectivamente.

Os espectros obtidos para as amostras apresentaram um perfil característico para vermiculita expandida (Figura 4b e 4d).¹⁷ A banda grande em 3354,5 cm⁻¹ é referente ao estiramento O-H das moléculas de H₂O e do grupo OH presentes na molécula. A banda

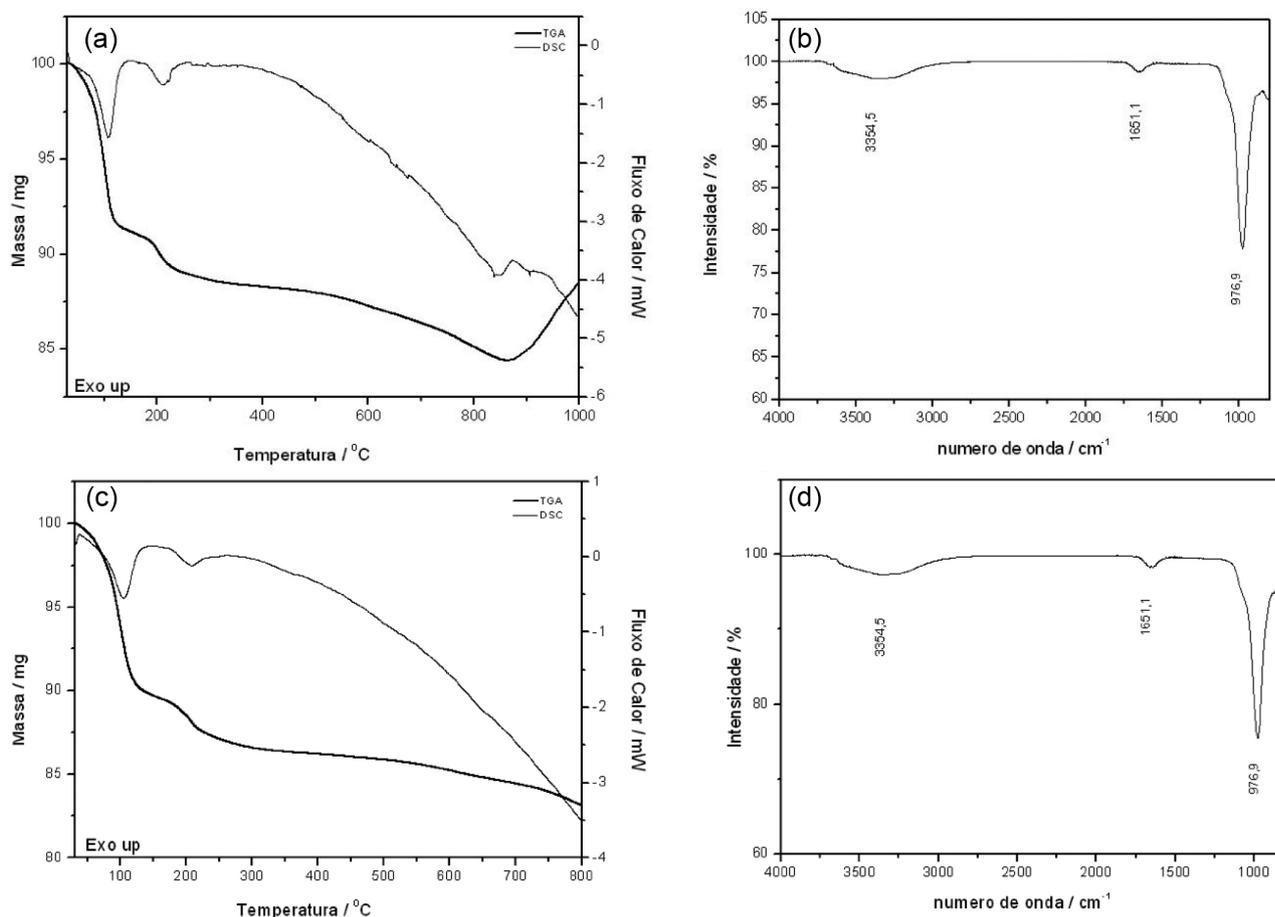


Figura 4. (a) Curva TG-DSC da vermiculita expandida bruta; (b) Espectro de absorção na região do infravermelho da vermiculita expandida bruta; (c) Curva TG-DSC da vermiculita expandida lavada com H₂O; (d) Espectro de absorção na região do infravermelho da vermiculita expandida lavada com H₂O

em 1651,1 cm⁻¹ é gerada pela deformação angular O-H da água, e a banda intensa em 976,9 cm⁻¹ é referente ao estiramento Si-O da vermiculita expandida²². Importante ressaltar que mesmo após a lavagem com água, não foram observadas mudanças na identidade química da vermiculita expandida.

As análises de TG-DSC (Figura 4a e 4c), tanto para a vermiculita expandida bruta (4a) quanto para a lavada (4c), também indicaram um perfil similar, de perda de massa. Pode-se apontar que não existem contaminações orgânicas, sendo possível a utilização da vermiculita expandida sem nenhum tratamento prévio de lavagem em processos de filtração.

A partir das análises de TG-FTIR foi possível também obter informações referentes à estabilidade térmica dos compostos. Foi observado que a vermiculita expandida perde grande parte da sua massa no intervalo de temperatura entre 30-228 °C em duas perdas de massa características, acompanhados de dois picos endotérmicos na curva DSC. A partir desta temperatura, existe uma perda de massa lenta entre o intervalo de temperatura entre 228-800 °C, e uma ausência de eventos na curva DSC.

As duas primeiras perdas de massa, são característicos da perda das 4 moléculas de água de cristalização da vermiculita expandida. A perda de massa lenta no intervalo de 228-800 °C se deve a perda de água de constituição, dos grupos hidroxilas da molécula. Não houve a presença de um evento térmico detectável, pois a perda de massa é lenta, gerando um evento térmico gradual que não é detectável pelo DSC.

A amostra de vermiculita bruta foi então submetida a um programa de calcinação na Mufla EDGCON 2000 até a temperatura de 1000 °C por 8 horas. Após a calcinação, a amostra apresentou uma coloração perceptivelmente mais clara do que a amostra original.

Para verificar uma alteração nas propriedades físicas da vermiculita, as amostras calcinadas foram encaminhadas para as análises de FTIR e TGA-DSC. Os gráficos obtidos da curva TG-DSC e FTIR estão dispostos na Figura 5a e 5b, respectivamente.

Pode-se observar que após a calcinação, tanto o resultado de FTIR (Figura 5b) quanto o de TG (Figura 5a), alteraram o perfil das curvas obtidas sugerindo a alteração das propriedades químicas do material após a sua calcinação. É possível observar que a curva TG praticamente não perdeu a sua massa, o que indica que não há mais água de cristalização, hidratação ou constituição a ser perdida nesta amostra. A curva FTIR apresenta um perfil muito diferente do observado para a vermiculita expandida. As bandas identificadas no espectro (Figura 5) são referentes ao estiramento Si-O e Si-O-Si da fração mineral. Esse fenômeno é explicado como sendo o inchaço dos flocos de vermiculita, pela formação de vapor nas plaquetas da estrutura mineral da vermiculita, que causa uma expansão da mesma.^{22,23}

A fim de se confirmar se o processo que ocorreu na calcinação da vermiculita foi irreversível, a amostra foi submetida a uma tentativa de reidratação. Para isso a amostra calcinada foi deixada imersa em água destilada por um intervalo de 24 horas, sendo posteriormente seca à temperatura ambiente e encaminhada para as mesmas análises. Os resultados estão dispostos na Figura 6.

O perfil do espectro de absorção se apresentou praticamente o mesmo da amostra anterior ao processo de hidratação. Isso confirma que o processo de calcinação remove irreversivelmente as águas ligadas à molécula de vermiculita expandida, e mesmo após uma tentativa de reidratação a vermiculita expandida não recupera as suas propriedades iniciais.

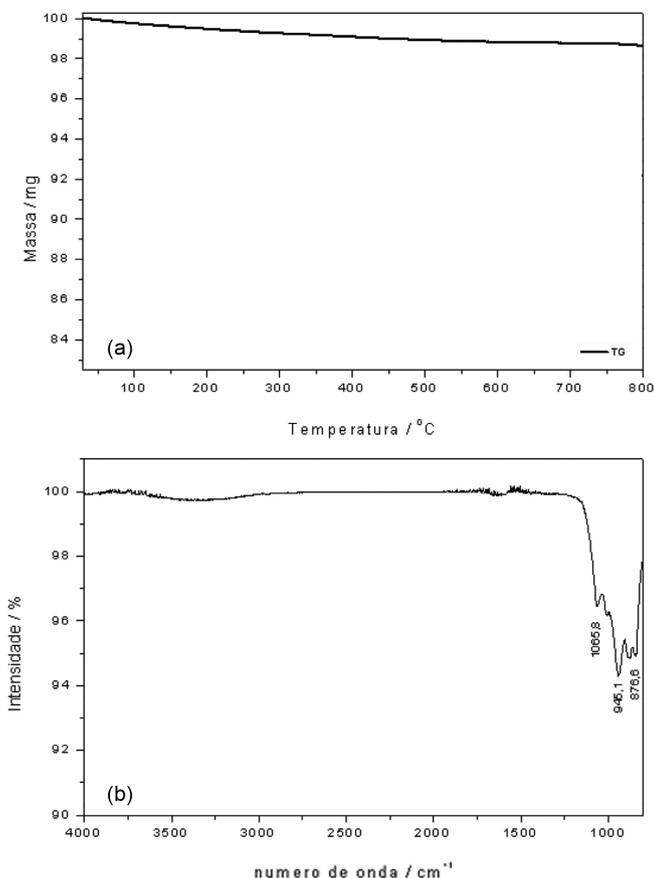


Figura 5. Análises da Vermiculita expandida após calcinação à 1000 °C por 4 horas: (a) Curva TG; (b) Espectro de Absorção na região do infravermelho

É esperado que as capacidades adsorptivas da vermiculita pudessem ser aumentadas devido a esse tipo de tratamento térmico,^{22,23} porém testes utilizando este material ainda serão realizados em trabalhos futuros.

Amostra de resíduo metalúrgico (resíduo de ferro)

As amostras de resíduo metalúrgico (ferro) foram separadas em duas: amostra de resíduo de ferro com tamanho de partículas menores que 500 micrometros e amostra de resíduo de ferro de tamanho de partículas menores que 75 micrometros.

Foram realizadas para todas as amostras, tanto as brutas quanto as lavadas, as análises de FTIR, com o intuito de detectar qualquer tipo de contaminação de compostos orgânicos, como óleos e graxas. Um espectro representativo de todas as amostras está disposto na Figura 7. Sendo assim, as amostras foram enviadas para a caracterização térmica por TG-DSC.

Os resultados das análises de FTIR sugerem que não havia contaminação orgânica significativa nas amostras de resíduo metalúrgico estudado.

Amostras de resíduo metalúrgico (resíduo de ferro) menores que 500 mm

As amostras resíduo metalúrgico (ferro) menores que 500 micrometros obtidas nas formas bruta e lavada com HCl foram submetidas à análise de TG, e os resultados estão dispostos na Figura 8a e 8b, respectivamente.

De uma forma geral os perfis de perda de massa de ambas as amostras se mostraram muito similares entre si (Figura 8a e 8b),

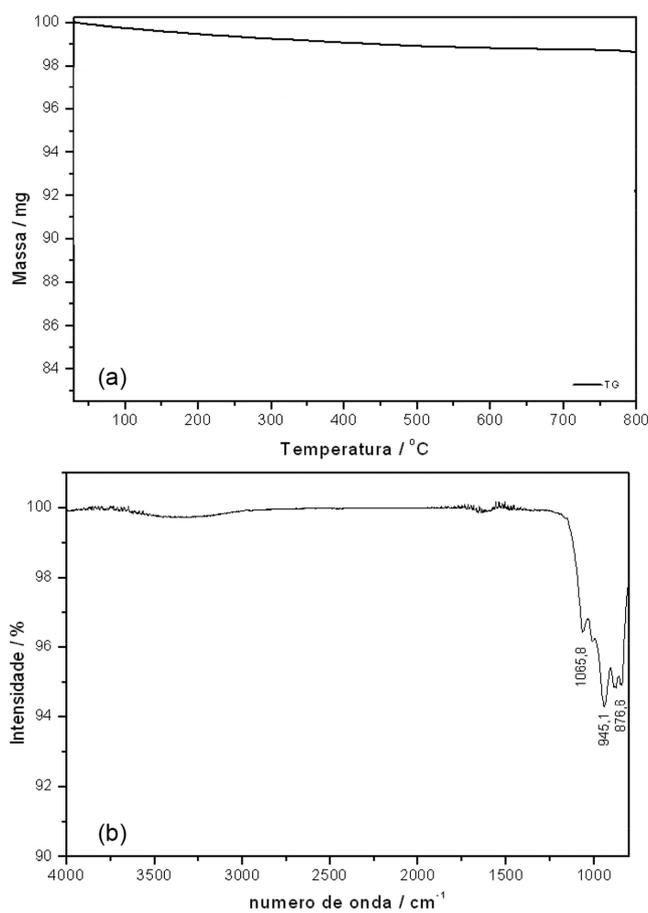


Figura 6. Vermiculita expandida bruta calcinada, após imersão em água destilada por 24 horas: (a) Curva TG; (b) Espectro de Absorção na região do infravermelho

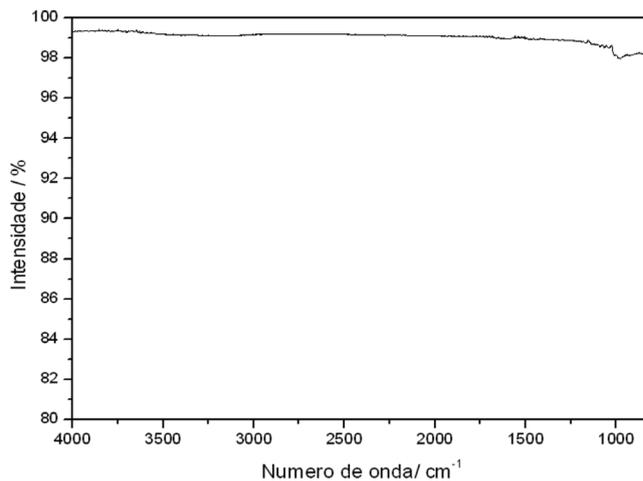


Figura 7. Espectro de Absorção na região do infravermelho representativo da amostra de resíduo metalúrgico (ferro). Foi utilizada a amostra menor que 75 micrometros sem qualquer tratamento prévio

apresentando uma perda de massa lenta no intervalo de temperatura entre 30-575 °C, referente a perda de 2,5% (m/m) (Figura 8a) na amostra bruta e 3,19% (m/m) na amostra tratada com HCl (Figura 8b). Essa perda de massa é atribuída a eliminação de água adsorvida na superfície do ferro e a possível eliminação de água de constituição, formada a partir da formação de alguns óxidos hidratados.

Após a temperatura de 575 °C as amostras apresentam um ganho de massa até a temperatura de 800 °C, (aumento de 5,79% (m/m) na

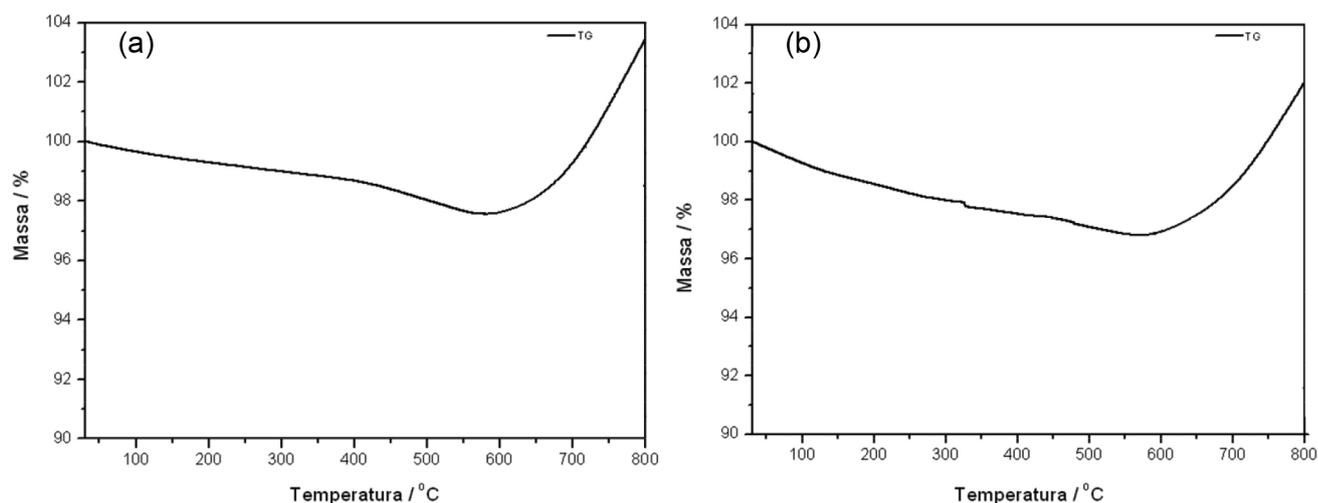


Figura 8. Curvas TG das amostras de resíduo metalúrgico (ferro) com granulometria menor que 500 micrometros, no intervalo de 30-800 °C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em cadinho de α -Al₂O₃ alumina: (a) Resíduo metalúrgico bruto; (b) Resíduo metalúrgico após tratamento com HCl

amostra bruta e 5,25% (m/m) na amostra lavada com HCl). Este ganho de massa é referente à formação dos óxidos FeO, Fe₂O₃ ou Fe₃O₄ devido ao aquecimento na presença de O₂. A coloração do resíduo final se apresentou bem avermelhada com algumas partículas de coloração preta, o que sugere uma maior formação de Fe₂O₃ (vermelho) e uma pequena quantidade de FeO e Fe₃O₄ (preto).

A quantidade e a espécie formada dependem de muitos fatores como a superfície de contato com o ferro, com o oxigênio e a quantidade de oxigênio presente no forno. Considerando que as condições experimentais foram às mesmas, é possível afirmar que o comportamento térmico da amostra lavada e bruta é similar.

Para o favorecimento da formação de óxido por aquecimento, a amostra de resíduo metalúrgico (ferro) após lavagem com HCl foi submetida a calcinação na mufla EDGCON 2000, e os resultados estão dispostos na Figura 9.

O resíduo obtido a partir da calcinação apresentou uma coloração preta, indicando que grande parte do ferro presente no resíduo metalúrgico foi oxidado a FeO ou Fe₃O₄. Pequenos pontos vermelhos foram observados, indicando uma pequena formação de Fe₂O₃. Muito provavelmente isso se deve a quantidade de amostra e o formato do cadinho de porcelana utilizado. Como o cadinho era pequeno, uma maior fração de ferro não ficou em contato direto com a atmosfera. Neste caso, a falta de O₂ deve ter ocasionado uma maior formação de FeO ou FeO.Fe₂O₃. Outro fator significativo é que a atmosfera utilizada na mufla era estática.

A curva TG (Figura 9) se apresentou de forma estável com pequena variação de massa (aproximadamente 1%), com ausência de ganho de massa, indicando que após a calcinação, não há mais sinais de oxidação pelo aquecimento, até a temperatura utilizada, sugerindo que o procedimento de calcinação utilizado foi adequado para a conversão de todo o ferro em óxido de ferro estável.

Amostras de resíduo metalúrgico (ferro) menores que 75 micrometros

As curvas TG para a amostra de resíduo metalúrgico (ferro) com tamanho de partícula menores que 75 micrômetros sem tratamento e pós tratamento com HCl estão dispostas na Figura 10a e 10b, respectivamente.

As análises utilizando amostras com tamanho de partícula de resíduo metalúrgico (ferro) menor que 75 micrometros apresentaram um comportamento diferente do observado para as amostras contendo partículas de resíduo metalúrgico (ferro) menor que 500 micrometros.

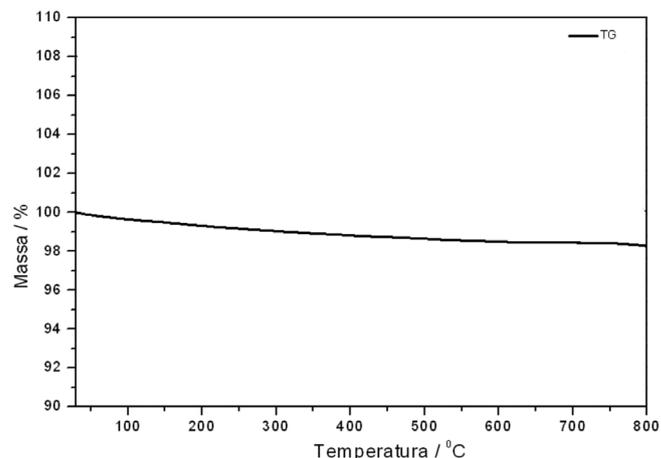


Figura 9. Curva TG da amostra de resíduo metalúrgico (ferro) com granulometria menor que 500 micrometros, após a calcinação à 1000 °C por 4 horas

Foi possível observar que a amostra bruta (Figura 10a) apresentou um maior ganho de massa percentual na etapa de oxidação, tendo um ganho de massa de 9,32% (m/m) no intervalo de temperatura entre 440-800 °C. Já a curva TG da amostra lavada com HCl (Figura 10b) apresentou um ganho de massa de apenas 2,67% (m/m) no mesmo intervalo de temperatura. O menor ganho de massa na curva TG-DSC da amostra lavada com HCl indica que esse processo de lavagem, também gera uma camada de óxido de ferro em sua superfície.

Em comparação com a amostra menor que 500 micrometros (Figura 8a), pode-se observar que a amostra bruta menor que 75 micrometros (Figura 10a), apresentou um ganho de massa maior que o da amostra bruta menor que 500 micrometros. Isso se deve a maior superfície de contato das partículas de ferro com o oxigênio do forno, ocasionando uma oxidação maior na quantidade de ferro total das amostras.

Já na comparação das amostras menores que 75 micrometros (Figura 10b) e menores que 500 micrometros (Figura 8b), ambas tratadas com HCl, pode-se observar que a amostra menor que 500 micrometros apresentou um ganho de massa maior que o da amostra com granulometria menor que 75 micrometros, indicando que para amostras de tamanho de partículas menores grande parte da oxidação do ferro ocorre durante a etapa de lavagem com HCl.

Uma fração da amostra tratada com HCl também foi submetida a calcinação à temperatura de 1000 °C e os resultados estão dispostos na Figura 11.

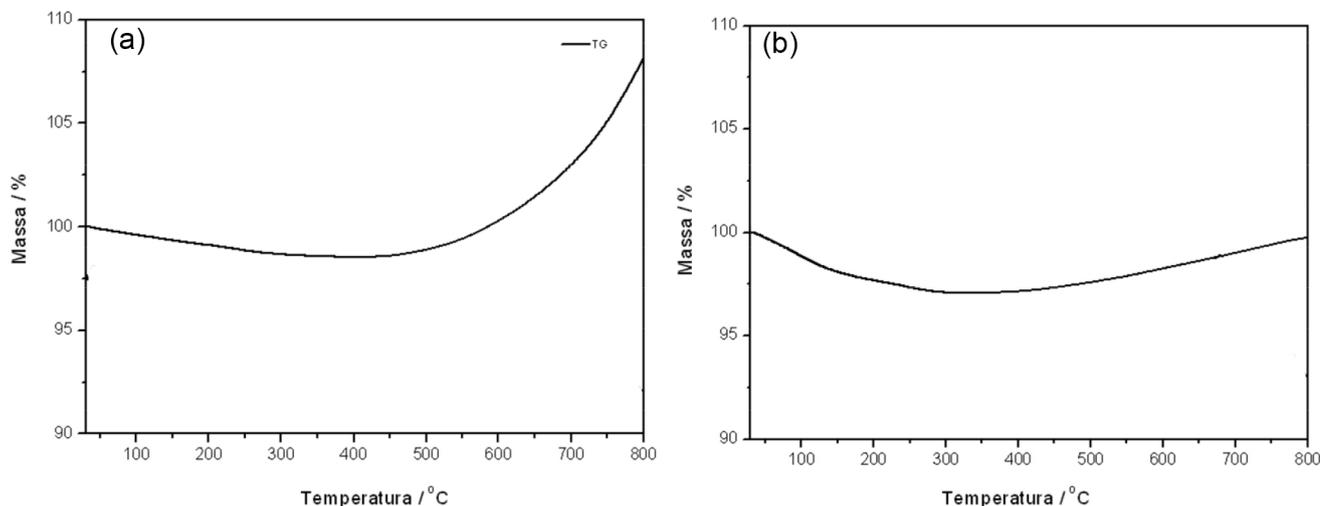


Figura 10. Curvas TG das amostras de Ferro com granulometria menor que 75 micrometros: (a) resíduo metalúrgico bruto; (b) resíduo metalúrgico após tratamento com HCl

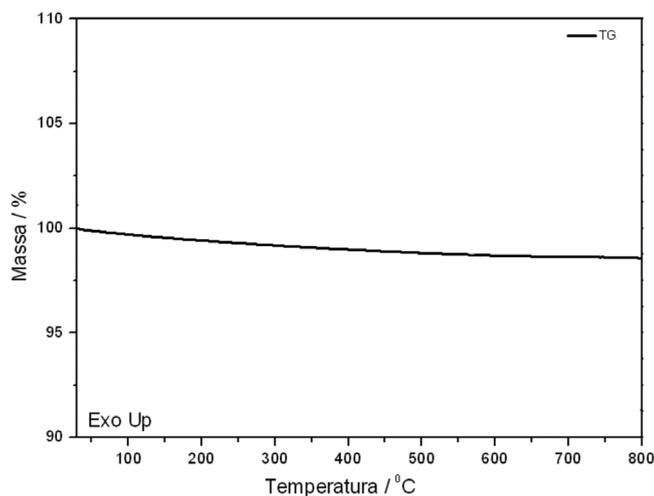


Figura 11. Curva TG da amostra de ferro com granulometria menor que 500 micrometros, após a calcinação à 1000 °C por 4 horas

Foi possível observar que após a calcinação, não há ganho de massa no intervalo de 460-800 °C, indicando que o processo de calcinação transforma o ferro disponível em óxido estável.

Essas informações são importantes na etapa de uso desses materiais em processos de filtração, tendo em vista que, é possível a identificação de qual material (óxido ou o metal) apresentaria uma maior adsorção de materiais poluentes.

De uma forma geral, todos os materiais estudados possuem grande potencial no uso como material adsorvente, a manta sintética, possui grupamentos OH, C=C, CO, C-H possibilitando processos de complexação na superfície do material. Alguns grupamentos desprotonados também podem servir de locais chaves de adsorção. As estruturas Si-O, Si-O-Si e compostos de FeO encontradas neste estudo também sugerem materiais com boa capacidade de troca iônica.^{24,25} Importante ressaltar também que os materiais não apresentaram contaminação orgânica tais como: óleos e graxas. Sendo assim ensaios de filtração na remediação ambiental de águas residuárias podem ser experimentados com possibilidades de alcance de bons resultados na eficiência do tratamento.

CONCLUSÃO

As principais conclusões obtidas foram:

Todos os materiais testados podem ser usados em processos de filtração de águas residuárias já que os mesmos não apresentam contaminação orgânica que poderia lixiviar durante o tratamento a ser realizado.

Todos os materiais são termicamente estáveis e possivelmente não lixiviriam metais durante a percolação da matriz aquosa a ser tratada.

A caracterização da manta sintética não tecida confere com os dados do fabricante, o material presente: polipropileno, pode de fato favorecer processos de retenção de impurezas e crescimento de micro-organismos. A manta sintética não tecida pode se comportar como um material inerte favorável ao crescimento de biofilme durante processos de filtração.

Em tratamentos de resíduos aquosos por processos de filtração, após a saturação das carreiras de filtração e não sendo mais possível a lavagem, os contaminantes adsorvidos no material filtrante geralmente são eliminados através do processo de incineração, em alto forno, a fim de alcançar a destruição de matéria orgânica e a conversão de metais tóxicos em óxidos inertes. No caso específico da manta sintética não tecida, foi possível observar a eliminação de compostos orgânicos gasosos, que são potencialmente nocivos para o meio ambiente, sendo necessário um maior rigor e planejamento na eliminação via queima dos poluentes adsorvidos na manta sintética não tecida.

Após a calcinação da vermiculita expandida houve remoção de águas ligadas à molécula que pode alterar as propriedades de adsorção do material, sugerindo assim, a aplicação do material calcinado, em comparação ao material comercial em processos de filtração, a fim de verificar os melhores resultados.

Na termogravimetria para as amostras de resíduo metalúrgico (ferro) pode-se observar que a amostra bruta com granulometria menor que 75 micrometros, apresentou um ganho de massa maior que o da amostra bruta com granulometria menor que 500 micrometros. Isso se deve a maior superfície de contato das partículas de ferro com o oxigênio do forno, ocasionando em uma oxidação maior na quantidade de ferro total das amostras.

Já na comparação das amostras com granulometria menores que 75 micrometros e menores que 500 micrometros, ambas tratadas com HCl, pode-se observar que a amostra menor que 500 micrometros apresentou um ganho de massa maior que o da amostra com granulometria menor que 75 micrometros, indicando que para amostras com tamanho de partículas menores grande parte da oxidação do ferro ocorre durante a etapa de lavagem com HCl.

No que se refere à calcinação a 1000 °C, por 4 horas, das amostras de resíduo metalúrgico foi observado a conversão total do ferro

superficial em óxido de ferro, muito provavelmente com formação preferencial de FeO e Fe₃O₄.

Dessa forma sugere-se a aplicação dos materiais estudados de resíduo metalúrgico contendo ferro, vermiculita expandida massapé paulistana e das mantas sintéticas não tecidas no processo de tratamento por filtração lenta a fim de verificar suas potencialidades como meio filtrante. A utilização de resíduos sólidos para tratar águas residuárias diminuiria custos de tratamento e descarte inadequados de matrizes sólidas e líquidas poluentes ao meio ambiente, seguindo o princípio da sustentabilidade econômica e ambiental.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito do Instituto de Química UNESP - Araraquara-SP e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida à estudante Roberta A. P. Beluco.

REFERÊNCIAS

1. Oki, L. R.; Bodaghi, S.; Lee, E.; Haver, D.; Pitton, B.; Nackley, L.; Mathews, D. M.; *Sci. Hortic. (Amsterdam, Neth.)* **2017**, *217*, 107. [Crossref]
2. Arantes, C. C.; Ribeiro, T. A. P.; Paterniani, J. E. S.; Tateoka, M. S. S.; Silva, G. K. E.; *Eng. Agric.*, **2014**, *34*, 780. [Crossref]
3. Nascimento, P. A.; Pelegrini, R. T.; Brito, N. N.; *REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil* **2012**, *4*, 54. [Crossref]
4. Andrade, P. M.; Brito, N. N.; *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente* **2021**, *14*, 1013. [Crossref]
5. Pereira, C. A. M.; Brito, N. N.; *Rev. Ambiente Agua* **2018**, *13*, e2243. [Crossref]
6. di Bernardo, L.; Dantas, A. D. B.; *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*, 2ª ed.; Rima: Brasil, 2005.
7. Adin, A.; *Water Supply* **2003**, *3*, 123. [Crossref]
8. Li, J.; Zhou, Q.; Campos, L. C.; *Sci. Total Environ.* **2018**, *635*, 1182. [Crossref]
9. Bhatnagar, A.; Sillanpää, M.; *Chemical Engineering Journal* **2010**, *157*, 277. [Crossref]
10. Goulart, M. R.; Da Silveira, C. B.; Campos, M. L.; De Almeida, J. A.; Coimbra, S. M.; De Oliveira, A. F.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 625. [Crossref]
11. Silva, T.; Barbosa, C.; Gama, B.; Nascimento, G.; Duarte, M.; *Rev. Mater.* **2018**, *23*, e11947. [Crossref]
12. Chui, Q. S. H.; *Eng. Sanit. Ambiental* **2005**, *10*, 58. [Crossref]
13. Mysore, D.; Asce, M.; Viraraghavan, T.; Asce, F.; Jin, Y. C.; *Pract. Period. Hazard., Toxic, Radioact. Waste Manage.* **2006**, *10*, 156. [Crossref]
14. <https://www.proambientaltecnologia.com.br/como-tratar-os-residuos-da-metalurgia>, acessado em dezembro de 2022.
15. de Andrade, P. M.; Dufrayer, C. R.; Ionashiro, E. Y.; de Brito, N. N.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104148. [Crossref]
16. Wendling, L. A.; Douglas, G. B.; Coleman, S.; Yuan, Z.; *Water Res.* **2012**, *46*, 2705. [Crossref]
17. Kök, O. E.; Tanrıverdi, İ.; Erdoğan, Y.; *Natural and Engineering Sciences* **2018**, *3*, 179. [Crossref]
18. Cavalotti, L. F. R.; Zamora, P. P.; Rodrigues, M. B.; De Paiva, T. C. B.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1504. [Crossref]
19. De Andrade, P. M.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Brasil, 2019. [Crossref]
20. Prabowo, I.; Nur Pratama, J.; Chalid, M.; *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2017**, *223*, 012020. [Crossref]
21. Almeida, M. C.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2018. [Crossref]
22. Ilia, I.; Stamatakis, M.; Perraki, T.; *Central European Journal of Geosciences* **2009**, *1*, 393. [Crossref]
23. Teodoro, L.; Parabocz, C. R. B.; da Rocha, R. D. C.; *Rev. Mater.* **2020**, *25*, 1. [Crossref]
24. Petrović, M.; Šoštarić, T.; Stojanović, M.; Petrović, J.; Mihajlović, M.; Čosović, A.; Stanković, S.; *Ecological Engineering* **2017**, *99*, 83. [Crossref]
25. Petrović, M. S.; Šoštarić, T. D.; Pezo, L. L.; Stanković, S. M.; Lačnjevac, Č. M.; Milojković, J. V.; Stojanović, M. D.; *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **2015**, *21*, 249. [Crossref]

