

**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS
MISSÕES**
PRÓ-REITORIA DE ENSINO, PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CÂMPUS DE ERECHIM
DEPARTAMENTO DAS ENGENHARIAS E CIÊNCIAS DA COMPUTAÇÃO
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Víctor André Scheffer

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE E CÁLCIO
PRESENTES NO LODO RESIDUAL ORIUNDO DO PROCESSO PRODUTIVO DA
CALDA SULFOCÁLCICA**

ERECHIM – RS

2020

Víctor André Scheffer

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE E CÁLCIO
PRESENTES NO LODO RESIDUAL ORIUNDO DO PROCESSO PRODUTIVO DA
CALDA SULFOCÁLCICA**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do grau de Engenheiro
Químico, Departamento das Engenharias
e Ciências da Computação da
Universidade Regional Integrada do Alto
Uruguai e das Missões – Câmpus de
Erechim.**

**Orientador(a): Prof. Dr. Rogério Marcos
Dal Lago**

ERECHIM – RS

2020

Víctor André Scheffer

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE E CÁLCIO
PRESENTES NO LODO RESIDUAL ORIUNDO DO PROCESSO PRODUTIVO DA
CALDA SULFOCÁLCICA**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do grau de Engenheiro
Químico/Alimentos, Departamento das
Engenharias e Ciências da Computação
da Universidade Regional Integrada do
Alto Uruguai e das Missões – Câmpus de
Erechim.**

Erechim, 02 de outubro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rogério Marcos Dal Lago
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

Prof. Dr. Marcelo Luis Mignoni
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

Prof. Dr. Alexander Junges
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Paulo Cézar Scheffer e Maira Lúcia Cervieri Scheffer, pelo amor incondicional, pela educação, pelos valores, pelas oportunidades proporcionadas e por sempre estarem ao meu lado me apoiando e fazendo tudo se tornar possível. Agradeço à Tia Maria, por ter sido minha segunda mãe, me criando e educando desde pequeno. Agradeço à minha irmã, Luíze Ana Scheffer, pelo amor, carinho e por me ajudar sempre que precisei. Agradeço ao Professor Dr. Rogério Marcos Dal Lago por me orientar fundamentalmente na elaboração dessa monografia. Agradeço à minha namorada por estar junto comigo, sempre me incentivando e apoiando. Agradeço à colega Júlia Bernardi e à amiga Carolina Oro por sua orientação, companheirismo e colaboração, que foram essenciais para o desenvolvimento da pesquisa e realização desse trabalho.

RESUMO

Tendo em vista que parte do lucro da produção das empresas é reduzido pela produção de rejeitos industriais e pela necessidade de descarte adequado, pesquisase no presente trabalho, a possibilidade da recuperação dos princípios ativos presentes em um rejeito industrial para reinserção destes no processo produtivo. A pesquisa partiu do pressuposto de que parte do enxofre e do cálcio empregados na produção da calda sulfocálcica estariam presentes no lodo residual de forma inerte e estável, possibilitando sua recuperação e a restauração de seus princípios ativos. Com o resultado dos ensaios, confirmou-se a hipótese inicial. Constatou-se que o trabalho atendeu ao objetivo principal pois os ensaios demonstram que houve êxito na recuperação do enxofre e do cálcio presentes no lodo residual. A caracterização do rejeito quanto a pH, umidade e densidade apresentou resultados coerentes com o esperado, apresentando elevado pH, densidade maior do que a da água e uma elevada porcentagem de umidade, resultados esses provenientes de análises de um subproduto inorgânico. A extração do lodo realizada por meio de lixiviação apresentou um rendimento de aproximadamente 50% na extração da massa seca do lodo à temperatura de 20 °C. Foram realizadas duas formas de precipitação para a recuperação do enxofre e do cálcio e ambas se mostraram efetivas. Uma precipitação concomitante do enxofre e do cálcio e uma precipitação seletiva, que apresentou um rendimento menor, mas com a vantagem da obtenção independente dos compostos. Ao testar a metodologia proposta, conclui-se que o processo de recuperação é possível.

Palavras Chaves: Recuperação. Lodo. Cálcio. Enxofre.

ABSTRACT

Bearing in mind that part of the industries production profit is reduced by the production of industrial waste and the need for proper disposal, the present work investigates the possibility of recovering the active principles present in an industrial waste for their reinsertion in the production process. The research was based on the assumption that part of the sulfur and calcium used in the production of the sulfocálcica syrup would be present in the residual sludge in an inert and stable manner, enabling its recovery and the restoration of its active principles. With the result of the tests, the initial hypothesis was confirmed. It was found that the work met the main objective because the tests demonstrate that there was success in the recovery of sulfur and calcium present in the residual sludge. The characterization of the tailings in terms of pH, humidity and density showed results consistent with expectations, with high pH, higher density than water and a high percentage of moisture, results from analyzes of an inorganic by-product. The sludge extraction performed by leaching showed a yield of approximately 50% in the extraction of the sludge dry mass at 20 °C. Two forms of precipitation were carried out for the recovery of sulfur and calcium and both were effective. Concomitant precipitation of sulfur and calcium and selective precipitation, which presented a lower yield, but with the advantage of obtaining independent compounds. When testing the proposed methodology, it is concluded that the recovery process is possible.

KEYWORDS: Recuperation. Sludge. Calcium. Sulfur.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Aspecto visual do: (a) lodo decantado com Calda Sulfocálcica, (b) lodo residual. Fonte: Autor.	21
Figura 2. Imagens referente ao: (a) Residual Insolúvel Seco, (b) Extrato solúvel e (c) Residual Extraído (após evaporação do solvente). Fonte: Autor.	22
Figura 3. Aspecto visual do (a) Polissulfeto de cálcio 97% e (b) enxofre molecular comercial. Fonte: https://portuguese.alibaba.com	23
Figura 4. Aspeto visual dos sólidos recuperados após ensaios de precipitação com (a) ácido Sulfúrico e (b) ácido Fosfórico. Fonte: Autor.	25
Figura 5. Aspeto visual do (a) fosfato de cálcio e do (b) enxofre elementar recuperados de forma seletiva mediante precipitação com Na_2HPO_4 e ácido Sulfúrico, respectivamente. Fonte: Autor.	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do resíduo industrial bruto fornecido pela Indústria, com os principais componentes.	15
Tabela 2. Caracterização do Resíduo bruto em relação ao pH, umidade e densidade.....	21
Tabela 3. Efeito da temperatura no rendimento da extração.	23
Tabela 4. Recuperação de enxofre e cálcio pelo processo de acidificação.	25
Tabela 5. Recuperação de cálcio a partir de fosfato de sódio e teste de fusão.	27
Tabela 6. Recuperação de enxofre a partir da acidificação e teste de fusão.....	27

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo geral	11
2.2 Objetivos específicos	11
3. REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 Classificação dos resíduos industriais	12
3.2 Tratamento de resíduos sólidos	12
3.3 Extração sólido-líquido.....	13
3.4 Precipitação	14
3.5 Calda Sulfocálcica.....	15
4. METODOLOGIA.....	16
4.1 Amostras.....	16
4.2 Materiais.....	16
4.3 Umidade	16
4.4 Densidade	17
4.5 pH	17
4.6 Extração	17
4.7 Recuperação de enxofre e cálcio presentes no lixiviado (extrato).....	18
4.7.1. Recuperação conjunta	19
4.7.2. Recuperação seletiva	19
4.8 Teste de fusão	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
5.1 Caracterização do resíduo	21
5.2 Efeito da temperatura no rendimento da extração.....	22
5.3 Recuperação de Cálcio (Ca) e Enxofre (S).....	24
6. CONCLUSÃO.....	28
7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	30
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

1. INTRODUÇÃO

A operação de uma indústria, seja qual for o ramo, deve ter a atenção e o cuidado com os impactos causados por suas atividades. Os impactos podem ser divididos como impacto econômico, social e ambiental.

O reaproveitamento de rejeitos industriais é uma prática que vem se tornando corriqueira e atrativa. Operando dessa forma, indústrias dos mais diversos nichos conseguem ter uma redução no custo de produção, pois recuperam subprodutos para reintroduzir no processo ou vender para outras empresas além de se eximir do custeio de descarte deste. Outro ponto importante é a redução do impacto ambiental, já que o material que seria anteriormente descartado deixa de ser disposto em aterros como lixo e adquire valor comercial e possíveis características de matéria prima novamente.

De acordo com a Lei nº 12.305/10, instituída pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), é instaurada a responsabilidade para o gerador sobre o resíduo produzido por suas atividades. Ainda nesta lei, é incentivada a adoção de padrões sustentáveis de produção e consumo de bens e serviços priorizando: a não geração, a redução, a reutilização, a reciclagem, tratamento dos resíduos e destinação final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010).

Visando melhores resultados na produção agrícola, fertilizantes e defensivos agrícolas são largamente utilizados com o intuito de corrigir características químicas do solo e evitar a proliferação de pragas e pestes. Dentre diversos produtos, a calda sulfocálcica é uma alternativa eficiente e tem vasta utilização graças a sua baixa complexidade e custo de produção.

A calda sulfocálcica é um composto formado basicamente por cálcio e enxofre, desempenhando papel como um fungicida, inseticida, acaricida e como fertilizante devido a presença de polissulfetos de cálcio. Apresenta aspecto heterogêneo, sendo que possui uma parte líquida, que é a fração utilizada, e um lodo espesso depositado no fundo, que é tratado como rejeito. Nesse lodo, grandes quantidades de enxofre e cálcio podem ser encontradas, na forma molecular e na forma de sais. A recuperação desses sais torna-se atrativa para a indústria, já que extraindo estes

componentes, pode-se reintroduzi-los no processo produtivo reduzindo, assim, a quantidade de matéria prima necessária.

Como consequência da recuperação dos componentes do lodo, uma parte do volume de descarte também é reduzida, diminuindo ainda mais o custeio de manejo desse resíduo, já que essa porção recuperada não precisará ser descartada, além da redução do impacto ambiental gerado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Recuperar o enxofre e o cálcio contido no lodo residual oriundo do processo de produção da calda sulfocálcica.

2.2 Objetivos específicos

Baseado no objetivo geral, os objetivos específicos do referido trabalho foram definidos sendo:

- Caracterizar o lodo residual em relação ao pH, umidade e densidade;
- Analisar o efeito da temperatura (a 20 °C e 80 °C) no processo de extração;
- Avaliar diferentes processos e agentes de recuperação do cálcio e do enxofre presentes no extrato;
- Determinar o rendimento da recuperação;
- Comparar os resultados das análises e indicar o método mais viável de recuperação.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Classificação dos resíduos industriais

Os resíduos industriais são definidos segundo a Lei Federal nº 12.305/2010 como sendo todos aqueles oriundos de instalações industriais ou de processos produtivos (BRASIL, 2010). Sua classificação é realizada segundo a ABNT NBR 10004/2004, sendo que a mesma varia de acordo com os constituintes e características do resíduo que são inerentes ao seu processo de origem. Para a sua classificação, os componentes presentes no resíduo são comparados através de listagens nas quais o impacto ao meio ambiente já é conhecido e dessa forma, os resíduos industriais podem então ser classificados como Perigosos (Classe I), e Não Perigosos (Classe II).

Os resíduos Classe I são todos aqueles apresentam riscos a saúde pública e ao meio ambiente se gerenciados de forma inadequada. Nesse sentido, enquadram-se nesta definição os resíduos que apresentam alguma característica de periculosidade descrita na Norma, tais como: Inflamabilidade; Corrosividade; Toxicidade; Reatividade e Patogenicidade. Os resíduos Classe II são subdivididos em Não Inertes (Classe II A), sendo que para receber esta classificação, os mesmos devem apresentar propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade e solubilidade em água. Já os resíduos Inertes (Classe II B), são todos aqueles que, quando amostrado de forma representativa, processo descrito segundo a ABNT NBR 10007, apresentar após contato dinâmico e estático com água destilada a temperatura ambiente, baixa solubilidade de seus compostos em concentrações acima dos padrões de potabilidade de água, com exceção de aspectos de cor, turbidez, sabor, entre outros (ABNT, 2004).

3.2 Tratamento de resíduos sólidos

No setor industrial, a palavra sustentabilidade na grande maioria das vezes é relacionada ao aumento dos gastos. No entanto, técnicas de beneficiamento e aproveitamento de subprodutos possibilitam essa conversão dos custos relacionados ao tratamento e descarte de resíduos e subprodutos, em ganhos ambientais e econômicos para uma empresa (ORO, 2018).

A proposta de reaproveitamento de resíduos e subprodutos está de acordo com as recomendações da política nacional de resíduos sólidos, Lei Federal nº 12.305/2010, que apresenta as diretrizes relacionadas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, estimulando processos de reaproveitamento de um resíduo, antes do seu descarte final, para que somente após o término do seu ciclo, este resíduo seja tratado, como um rejeito, e um destino ambientalmente adequado seja dado a ele. Dessa forma, destaca-se a seguinte ordem de prioridade na gestão e no gerenciamento destes resíduos: a não geração, a redução, a reutilização, a reciclagem, o tratamento dos resíduos e a destinação final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010; ORO, 2018).

Desse modo, os resíduos de uma empresa devem ser tratados primeiramente como uma oportunidade, buscando sempre a agregação de valor (ORO, 2018). Nesse contexto, destaca-se o resíduo proveniente do processo de produção de calda sulfocálcica, o qual é um sulfurado inorgânico. Esse resíduo apresenta uma quantidade significativa de cálcio e enxofre em sua composição, o que faz com que a recuperação desses compostos seja atrativa para a empresa, diminuindo assim os custos relacionados com a compra de matéria-prima por meio da reinserção desses compostos recuperados do lodo no processo de produção.

3.3 Extração sólido-líquido

A purificação de um composto pode ser obtida empregando diferentes processos, como extração em fase sólida, extração líquido-líquido, extração sólido-líquido, destilação, entre outros (ORO, 2018).

O uso do método de extração com solvente depende de alguns parâmetros, como a distribuição e proporção do constituinte solúvel no sólido, e a natureza dos sólidos. Alguns fatores exercem influência na velocidade de extração, como o tamanho das partículas sólidas, a seletividade do solvente e a viscosidade. A agitação do solvente favorece o contato sólido/solvente, e a solubilidade do soluto no solvente é aumentada em temperaturas mais elevadas (TREYBAL, 1981; ORO, 2018).

No caso específico, a extração sólido-líquido apresenta-se como uma alternativa. Na extração sólido-líquido, a escolha do solvente/meio extrator é primordial para o sucesso do processo. Para tanto, o mesmo deve possuir a maior afinidade possível

por um dos componentes, sem comprometer demasiadamente o outro componente, gerando duas fases, uma líquida, composta pelo meio extrator e outra sólida (GOULART et al., 2010). Cabe destacar que a extração sólido-líquido pode ser empregada visando objetivos distintos: (i) obter um extrato rico em determinado princípio ativo, ou (ii) uma matriz purificada (ORO, 2018).

O emprego da extração sólido-líquido como princípio metodológico visando o tratamento de resíduos sólidos, seja para posterior descarte (ANTUNES et al., 2014) ou reaproveitamento (POPIOLSKI, 2017), tem sido relatado por diferentes autores na literatura.

Popiolski (2017), demonstrou ser possível a reutilização do couro *wet-blue* residual como nutriente agrícola após uma extração seletiva do cromo (Cr) presente nesse resíduo empregando como agente extrator uma solução de etileno diaminotetracético (EDTA). Antunes et al., (2014), empregando esse mesmo agente extrator, demonstrou ser possível a remoção de chumbo (Pb) presente em escórias oriundas do processo de beneficiamento/reciclagem do chumbo presente em baterias automotivas.

3.4 Precipitação

O processo de precipitação baseia-se na geração de uma fase sólida (insolúvel) que se separa da solução por meio da adição de um reagente que apresenta um íon correspondente ao da solução, o qual pode ser removido do meio através de processos de filtração, centrifugação ou até mesmo por decantação (VOGEL, 1981; OHLWEILER, 1982).

Para o estudo, o método de precipitação seletiva foi o escolhido para a remoção dos compostos de interesse a serem reintroduzidos no processo de produção da calda sulfocálcica, método atrativo para a empresa pela possível redução dos custos com a compra de matéria-prima, dependendo do nível de pureza dos mesmos após o processo de precipitação.

3.5 Calda Sulfocálcica

A calda sulfocálcica é um sulfurado inorgânico preparado a base de enxofre (S) e óxido de cálcio (CaO), mais conhecido como cal virgem, cujo princípio ativo é o polissulfeto de cálcio (ANDRADE; PATTARO; OLIVEIRA, 2011).

Segundo a Embrapa (2001), a calda sulfocálcica é utilizada devido a sua ação inseticida, fungicida e acaricida, sendo indicada para o controle de pragas e doenças em plantas ornamentais e em hortaliças. Sua aplicação deve ser realizada em concentrações distintas que variam de acordo com o problema identificado pelo produtor, pois, quanto maior a concentração aplicada, maior será a eficiência do produto, porém com o aumento da concentração há um maior risco de queimaduras na região foliar da planta e geração de frutos tenros. Cabe salientar, que a eficiência do produto aumenta em temperaturas elevadas. Dessa forma, em períodos de calor excessivo, a concentração a ser utilizada deve ser menor que a habitual.

Com resultado do processo de produção são geradas grandes quantidades de um resíduo, ainda sem nenhum tipo de aplicação conhecida, contendo cálcio e enxofre (Tabela 1) como principais constituintes, os quais poderiam ser recuperados por meio de processos de extração sólido-líquido, seguido de posterior precipitação, para serem reintroduzidos no processo produtivo ou reaproveitados como matéria prima para elaboração de outros produtos vinculados a cadeia produtiva dos fertilizantes.

Tabela 1. Composição química do resíduo industrial bruto fornecido pela Indústria, com os principais componentes.

Parâmetro Analisado*	Teor (%)
SO ₃	53,0
CaO	18,70
MgO	1,94
SiO ₂	1,27
Perda Fogo	24,28
Outros compostos	0,81

*Análise por espectrometria de fluorescência de raios X e espectrometria de absorção atômica,

4. METODOLOGIA

A metodologia aplicada a este trabalho foi toda realizada utilizando quatro amostras numeradas de 1 a 4, às quais três foram extraídas a frio (amostras nº 1 a 3) e uma a quente (amostra nº 4), que foi extraída a 80 °C. Destas, as amostras número 3 e 4 passaram apenas pelo processo de extração por lixiviação, posterior filtragem e secagem.

Para garantir que os dados obtidos com os experimentos tivessem validade, os ensaios foram realizados em triplicata, garantindo assim um resultado mais confiável.

Para padronizar a massa dos papéis filtro utilizados, foi calculada uma média de $1,54 \pm 0,17\text{g}$ por filtro. A média foi feita pesando 12 papéis filtro.

4.1 Amostras

As amostras de lodo foram cedidas por uma empresa do ramo de fertilizantes localizada na cidade de São Joaquim – SC e vieram acondicionadas em galões plásticos brancos de 5 litros, protegidas da incidência de luz e do contato direto com o ar atmosférico, evitando contaminações e possível fotodegradação.

O lodo possui consistência pastosa com grande teor de umidade aparente, coloração marrom escura e aspecto heterogêneo (Figura 1), sendo que impurezas e partes de matéria prima não dissolvida podem ser observadas, além de possuir um forte odor característico do enxofre.

4.2 Materiais

Para o desenvolvimento das atividades propostas nos objetivos específicos, utilizou-se ácido sulfúrico (Neon Reagentes Analíticos, P.A. 95%), ácido fosfórico (Fmaia, P.A. 85%) e fosfato de sódio dibásico (CAQ, P.A. 98%).

4.3 Umidade

A umidade do resíduo foi determinada segundo a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Para tanto, 4 gramas de amostra foram pesados em um cadinho de metal previamente dessecado (105 °C, 12 horas). Após, os cadinhos foram

levados a estufa (105 °C, 12 horas), resfriados em dessecador e pesados até peso constante. Para determinar a porcentagem de umidade, dividiu-se a massa final da amostra seca pelo peso inicial da amostra úmida.

4.4 Densidade

Para medir a densidade aparente, o método descrito por Fernandes, Borges e Botrel (2014) foi empregado, com algumas modificações. Uma proveta graduada de 25mL foi pesada e foram adicionados 11 – 12 mL de lodo. Após a compactação do material, pesou-se a proveta novamente, diminuiu-se a massa inicial da proveta e dividiu-se a diferença das massas pelo volume ocupado, expressando o resultado em g/mL.

4.5 pH

A determinação do pH foi realizada no lodo em sua forma bruta e em duas amostras após a extração e filtração, uma que foi extraída a temperatura ambiente (20 °C) e outra que foi extraída a 80 °C. Para isso, foi utilizado um pHmetro digital com eletrodo de vidro da marca Digimed modelo DM-22. Calibrou-se o pHmetro com soluções tampão recomendadas no aparelho com pH 9, 7 e 3 e, após a calibragem do equipamento, o eletrodo foi introduzido em béqueres com amostras contendo 100mL. As amostras foram mantidas em leve agitação até o valor mostrado no pHmetro se estabilizasse.

4.6 Extração

O processo empregado para a extração do lodo bruto foi a lixiviação, processo de extração sólido-líquido que consistiu na adição de um solvente (água destilada nesse caso) em um soluto (lodo da calda sulfocálcica).

Para a lixiviação, pesou-se 20g de lodo da calda sulfocálcica e solubilizou-se com 100ml de água destilada em um béquer de 600mL, resultando em uma proporção de aproximadamente 1:5 (m.v) nas quatro amostras. Utilizou-se essa proporção porque

foi observado que essa condição saturou a solução e ainda remanesceram sólidos insolúveis no fundo.

Para observar a interferência da temperatura no processo, as lixiviações foram realizadas em duas condições, à temperatura ambiente (20 °C) e a 80 °C. Na lixiviação a 20 °C, foi adicionado uma barra magnética no béquer de 600mL e colocou-se o béquer sobre um agitador magnético durante 30 minutos.

Na lixiviação a 80 °C o béquer com a mistura foi colocado sobre um agitador magnético com aquecimento. A temperatura foi monitorada mediante a inserção de um termômetro na solução. Também tomou-se o cuidado de marcar o volume de solução presente no béquer antes do início do aquecimento com um marcador e ir adicionando mais água destilada pré aquecida conforme o volume baixava, de forma a mantê-lo constante e, assim, não alterar o coeficiente de solubilidade em função da quantidade de solução que acabou evaporando. Para o processo de agitação, foram utilizados agitadores magnéticos da marca Fisatom modelo 752, para a lixiviação a 20 °C e um agitador magnético com aquecimento também da marca Fisatom modelo 752A para a lixiviação a 80 °C.

Após a agitação, o lixiviado foi filtrado em papel filtro para separar a parte sólida não dissolvida da solução. O papel filtro com o resíduo da filtração foi colocado em uma placa de Petri e seco em uma estufa de secagem com circulação mecânica da marca Fanem modelo 320-SE a 105 °C durante duas horas e pesado para determinar a quantidade de sólidos insolúveis. Depois de retirar da estufa, o conteúdo foi colocado em um dessecador durante 4 horas. Para o cálculo da massa de resíduo, após a secagem e pesagem das Placas de Petri, os valores de massa da placa e do papel filtro foram descontados, nos dando um valor do resíduo seco a partir da amostra úmida.

Para as amostras número 3 e 4, onde o objetivo foi apenas determinar a fração sólida solúvel, o lixiviado foi submetido a uma etapa de evaporação em uma placa de aquecimento até peso constante. Após seco, o residual sólido resultante foi colocado em um dessecador durante 4 horas até peso constante para determinar a massa de material extraído do lodo.

4.7 Recuperação de enxofre e cálcio presentes no lixiviado (extrato)

4.7.1. Recuperação conjunta

Empregando a proporção lodo:água de 20:100 (m:v) foram repetidos novos ensaios de extração a 20 °C. Os extratos gerados foram submetidos a precipitação com os ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e fosfórico (H_3PO_4) concentrados. Ambos os ácidos foram selecionados considerando seus ânions, os quais tendem a conduzir a formação de sais com baixa solubilidade com o cálcio.

Os ensaios foram conduzidos mediante a adição sequencial de alíquotas de 250 μL dos ácidos, até não observar mais a formação de precipitado no sobrenadante.

Após a etapa de precipitação, o material precipitado foi separado das soluções mediante filtração, seco em estufa a 105 °C por 2 horas e colocado em um dessecador durante 4 horas, até peso constante, para determinar a quantidade de sólidos recuperados. O sólido gerado foi avaliado em relação ao seu Ponto de Fusão e seu aspecto visual, mais especificamente sua coloração.

4.7.2. Recuperação seletiva

Visando uma recuperação seletiva do Cálcio (Ca) e do Enxofre (S) presentes no extrato foram conduzidos ensaios empregando a adição de agentes precipitantes seletivos para os dois elementos de interesse.

Para a remoção dos íons cálcio teoricamente, selecionou-se os ânions sulfato e fosfato, os quais conduzem a precipitação de seus respectivos sais de cálcio. No entanto, considerando possível aplicação agrícola do sal recuperado optou-se para os ensaios experimentais pelo emprego do fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4), o qual tende a precipitar o cálcio na forma de fosfato básico de cálcio (CaHPO_4), o qual é um dos principais constituintes dos adubos inorgânicos.

Os ensaios foram conduzidos empregando uma solução saturada de fosfato de sódio dibásico, a qual foi adicionada de forma sequencial mediante o emprego de alíquotas de 500 μL , até não observar mais a formação de precipitado no sobrenadante. O sólido foi separado da solução por centrifugação, seco e pesado.

A solução resultante foi submetida a um novo ensaio para recuperação seletiva do enxofre mediante acidificação, de forma independente, com os ácidos sulfúrico e fosfórico, os quais foram adicionados de forma sequencial mediante o emprego de alíquotas de 250 μL , até não observar mais a formação de precipitado no

sobrenadante. O sólido foi separado da solução por centrifugação, seco, pesado e caracterizado visualmente em relação a cor e fisicamente quanto ao seu ponto de fusão.

4.8 Teste de fusão

O teste de fusão foi realizado no enxofre precipitado para descobrir seu grau de pureza. Para realizar o teste de fusão, os sólidos recuperados foram acondicionados dentro de um cadinho de porcelana e macerados com o auxílio de um pistilo até atingir uma granulometria fina e homogênea que permitisse sua inserção no capilar para análise.

Tendo o sólido em pequenas partículas, foi possível colocá-lo dentro de capilares de vidro com uma das pontas selada, próprios para realizar o teste de fusão e determinar, pelos valores de temperatura obtidos com o teste, seu grau de pureza.

Foi utilizado um ponto de fusão a seco da marca Quimis modelo Q-340S23 para os testes e um termômetro com capacidade de medição até 250 °C. Como o equipamento possui entrada para 3 capilares, o primeiro capilar foi preenchido com enxofre puro e adicionado em um dos orifícios para ser usado como parâmetro de temperatura, o segundo capilar com o sólido recuperado pelo processo de acidificação com ácido sulfúrico e o terceiro com o sólido recuperado pelo processo de acidificação com ácido fosfórico. Estando os 3 capilares colocados nos orifícios do aparelho, iniciou-se o aquecimento gradual para observar a temperatura inicial e final da fusão das amostras e seus respectivos valores.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do resíduo

Previamente aos ensaios de extração, o resíduo bruto (Figuras 1a e 1b) foi caracterizado em relação ao pH, umidade e densidade (Tabela 2).

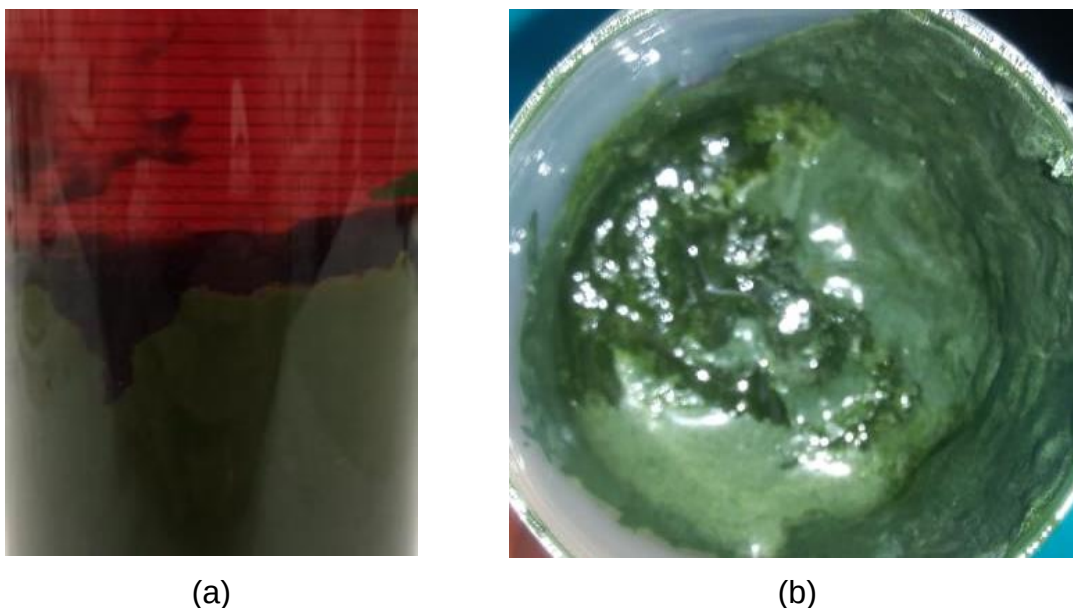


Figura 1. Aspecto visual do: (a) lodo decantado com Calda Sulfocálcica, (b) lodo residual. Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 1a, que representa uma mistura do produto (Calda Sulfocálcica) com o lodo residual decantado, a calda sulfocálcica, cujo princípio ativo é o polissulfeto de cálcio (ANDRADE; PATTARO; OLIVEIRA, 2011) caracteriza-se por ser uma solução límpida de coloração laranja intensa, enquanto que o lodo residual apresenta uma coloração marrom esverdeada. Após a remoção da calda a coloração do lodo tende a um verde acinzentado, apresentando regiões amareladas (Figura 1b), as quais foram vinculadas a presença de enxofre molecular (S_2) residual, que é empregado como matéria prima na etapa de produção deste produto. Pode também estar contribuindo para esta coloração polissulfeto de cálcio solúvel, que se caracteriza pela sua coloração laranja intensa.

Tabela 2. Caracterização do Resíduo bruto em relação ao pH, umidade e densidade.

Parâmetros	pH	Umidade (%)	Densidade
Valores	$12,81 \pm 0,05$	$45,07 \pm 0,30$	$1,28 \pm 0,10$

O elevado pH (12,81) é coerente com o processo de fabricação da calda sulfocálcica, a qual emprega como matéria prima o enxofre e óxido de cálcio (CaO), mais conhecido como cal virgem (ANDRADE; PATTARO; OLIVEIRA, 2011). Em relação ao pH, o mesmo encontra-se acima de 12,5, indicando que o resíduo em questão é corrosivo de acordo com a ABNT NBR 10004/2004, ou seja, classificado como perigoso, Classe I, exigindo ser descartado em aterros industriais.

O lodo residual apresenta aproximadamente 50% de umidade e densidade de 1,28 g/mL. A fração aquosa incorporada ao lodo provavelmente contém polissulfeto de cálcio solúvel em sua composição, o qual pode poder ser recuperado no processo de extração. A densidade superior a da água (1,0 g/mL) era esperada devido ao seu caráter inorgânico e sólido (pastoso).

No entanto, considerando as recomendações da política nacional de resíduos sólidos, Lei Federal nº 12.305/2010, que apresenta diretrizes relacionadas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, a qual sugere preferencialmente seu reaproveitamento antes do seu descarte final, foram conduzidos ensaios visando a possível recuperação dos princípios ativos presentes no resíduo, bem como a redução de seu pH, possibilitando além de agregação de valor, alterar sua classificação para classe II, reduzindo seus custo com descarte.

5.2 Efeito da temperatura no rendimento da extração

Após os processos de extração com água a 20 °C e a 80 °C, o sólido resultante foi seco (Figura 2a), para verificação da massa residual insolúvel, e os extratos obtidos (Figura 2b) submetidos a uma etapa de evaporação até a secura, para determinar a massa extraída/recuperada (Figura 2c).

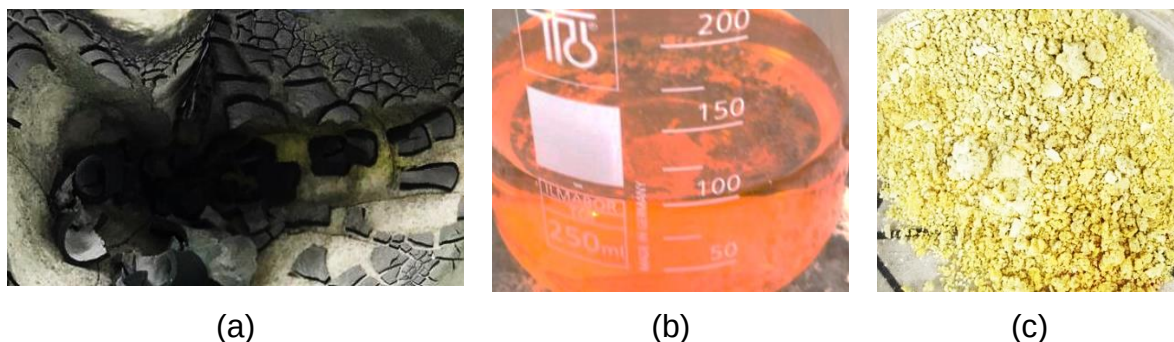


Figura 2. Imagens referente ao: (a) Residual Insolúvel Seco, (b) Extrato solúvel e (c) Residual Extraído (após evaporação do solvente). Fonte: Autor.

A tonalidade cinza escura no residual insolúvel sugere que ocorreu extração de polissulfeto de cálcio (de coloração laranja) e enxofre (de coloração amarelada) do lodo empregado na etapa de extração (Figura 1). Corrobora com esta hipótese a coloração laranja do extrato, a qual apresenta a mesma tonalidade do produto comercial (Figura 1a), porem em menor intensidade.

A evaporação do solvente presente no extrato conduziu a geração de um sólido de coloração amarelada com regiões esbranquiçadas (Figura 2c). A coloração do sólido recuperado sugere as presenças/recuperação de polissulfeto de cálcio (Figura 3a), enxofre molecular (Figura 3b), os quais se caracterizam por apresentarem colorações amareladas, e outros sais de cálcio, que diferentemente do polissulfeto de cálcio, tendem a apresentar coloração branca no estado sólido (VOGEL, 1981).



Figura 3. Aspecto visual do (a) Polissulfeto de cálcio 97% e (b) enxofre molecular comercial. Fonte: <https://portuguese.alibaba.com>.

Os resultados quantitativos referentes a massa de resíduo sólido insolúvel e massa de residual extraído para ambos os ensaios encontram-se apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Efeito da temperatura no rendimento da extração.

T	Lodo Úmido (g)	Lodo seco (g)*	Residual Insolúvel (g)	Residual Extraído (g)
20 °C	20,04	11,01	6,05	4,83
80 °C	20,02	11,00	5,30	5,29

Fonte: Autor

* Descontando a umidade que corresponde a 45,07 %.

De acordo com a Tabela 3, o balanço de massa, que considera a soma das massas do Residual Insolúvel e do Residual Extraído, de ambos os ensaios estão coerentes com a massa de lodo empregada, apresentando uma recuperação entre 96,1 e 98,7% da massa do lodo seco.

Dentre as condições avaliadas a amostra submetida a extração a quente (80 °C), com uma extração de 5,29 g, apresentou uma maior quantidade de sólido residual extraído (48,04%) e, conseqüentemente, uma menor massa de residual insolúvel (5,30 g) em relação a amostra cuja a extração foi conduzida a temperatura de 20 °C, cuja extração foi de 4,83 g, a qual corresponde a 43,48% em relação a massa de lodo seco (11,02 g) empregada no ensaio.

Esta tendência era esperada considerando que a temperatura é uma variável que tende, para a maioria dos compostos (iônicos ou moleculares), a proporcionar um aumento de suas solubilidades em meio aquoso (VOGEL, 1981; ATKINS e JONES, 2013)

Apesar do maior rendimento, em termos energéticos, a diferença de 5% na recuperação entre os ensaios, não justifica o aumento de temperatura de 20 °C para 80 °C, o qual corresponde a um aumento de aproximadamente 300 %.

Neste contexto, para os demais ensaios de recuperação do Ca e S, a extração foi conduzida a temperatura de 20 °C.

5.3 Recuperação de Cálcio (Ca) e Enxofre (S)

Os ensaios de recuperação de cálcio e enxofre do lodo foram conduzidos com o extrato gerado do processo de extração com água (20g:100 mL) a temperatura de 20 °C. Foram empregadas duas metodologias, (i) uma não seletiva onde ambos os elementos (Ca e S) são precipitados concomitantemente mediante o emprego de um ácido, e (ii) outra seletiva, mediante a precipitação sequencial de cálcio, com um ânion específico, seguido da precipitação do enxofre com um ácido.

i) Recuperação Concomitante de Ca e S

Para a recuperação não seletiva, ou seja, concomitante do Ca e S presentes no extrato foram avaliados dois ácidos, o Fosfórico (H_3PO_4) e o Sulfúrico (H_2SO_4), ambos concentrados. A escolha pelos mesmos considerou os ânions precursores destes

ácidos (PO_4^{3-} , SO_4^{2-}), os quais tendem a conduzir a formação de sais de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e CaSO_4) com baixa solubilidade em água em meio neutro ou levemente alcalino.

O aspecto visual dos precipitados recuperados encontra-se apresentado na Figuras 4a e 4b.

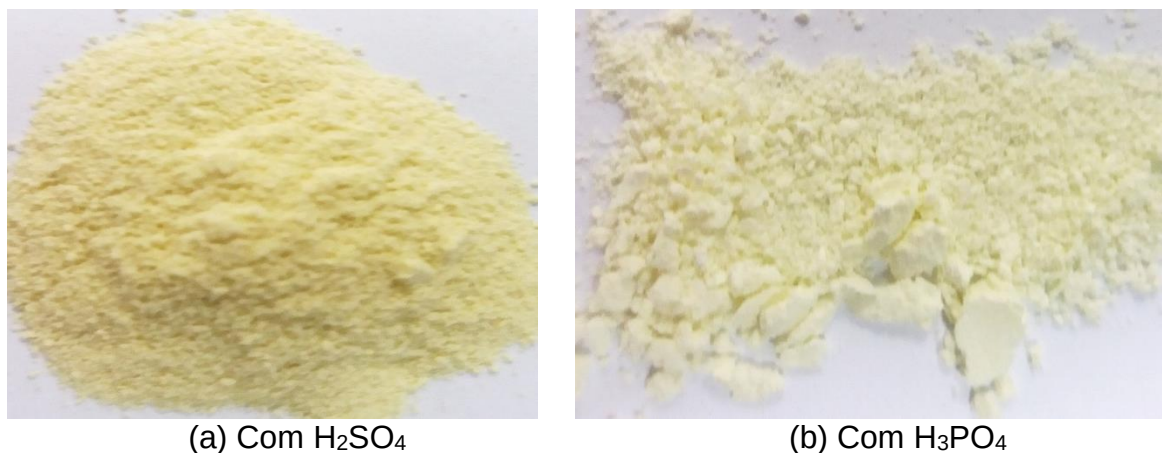


Figura 4. Aspeto visual dos sólidos recuperados após ensaios de precipitação com (a) ácido Sulfúrico e (b) ácido Fosfórico. Fonte: Autor.

Ambos os precipitados apresentam aspecto visual semelhante, com uma coloração amarelo claro, sugerindo a mistura de enxofre, polissulfeto de cálcio e outros sais de cálcio.

As condições empregadas nos ensaios, bem como a massa de precipitado recuperado, com seus valores referente aos pontos de fusão encontram-se apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Recuperação de enxofre e cálcio pelo processo de acidificação.

Ácido	Concentração (mol/L)	Volume (mL)	Massa recuperada (g)	PF (°C)	
				Início	Término
H_2SO_4^*	18,9	1,0	4,793	220	>250
$\text{H}_3\text{PO}_4^{**}$	14,6	1,0	3,861	>250	> 250

Fonte: Autor.

* Concentração 98% e $d = 1,89 \text{ g/mL}$; ** Concentração 85% e $d = 1,68 \text{ g/mL}$

De acordo com a Tabela 4, para ambos os ácidos o volume de 1,0 mL foi suficiente para induzir a precipitação completa do enxofre e do cálcio (nas formas de polissulfeto e outros sais) presente no extrato.

Dentre os ácidos, o sulfúrico proporcionou um maior rendimento, com uma massa recuperada de 4,79 g, ou seja, 0,93 g (20 %) superior às 3,86 g recuperadas com o emprego do ácido fosfórico. Outra diferença observada foi em relação a análise do ponto de fusão (PF), a amostra recuperada empregando H_2SO_4 iniciou a fusão em

220 °C, uma temperatura inferior à do material/sólido recuperado empregando o H_3PO_4 , o qual apresenta um ponto de fusão inicial acima de 250 °C, temperatura esta limitante do termômetro utilizado como referência no equipamento empregado para a análise do PF.

Esta tendência pode estar relacionada com a composição dos precipitados, mais especificamente ao teor de S, que dentre os prováveis componentes (S_8 e sais de Cálcio) é o que apresenta o menor ponto de fusão (115 °C).

O Ponto de Fusão corresponde a temperatura de transição de um componente do estado sólido para o líquido, sendo empregado como parâmetro qualitativo para identificação de substâncias puras, onde este processo se manifesta sempre na mesma temperatura, com variações mínimas (2 a 3 °C) entre o início e o término desta transformação.

Quando na forma de uma mistura, de dois ou mais componentes, os componentes tendem a variar suas temperaturas de fusão, em relação a suas formas puras, no decorrer da transformação, além de apresentar maiores variações de temperatura entre o início e o término da fusão, as quais podem variar de acordo com a composição.

Neste contexto, a menor temperatura (220 °C) do início da fusão observada para o precipitado recuperado com H_2SO_4 sugere que o mesmo apresenta em sua composição um maior teor de enxofre elementar em relação ao recuperado com o H_3PO_4 (> 250 °C), justificando o início da fusão em uma menor temperatura.

ii) Recuperação Seletiva de Ca e S

Os ensaios de recuperação seletiva do Cálcio e do enxofre foram conduzidos empregando reagentes seletivos para cada componente. Considerando que o meio ácido remove concomitantemente ambos os elementos, para recuperação seletiva optou por recuperar primeiro o Cálcio, mediante o emprego de íons fosfato e posteriormente o enxofre molecular, mediante o emprego dos ácidos sulfúrico e fosfórico concentrados.

Os aspectos visuais dos precipitados ((5a) Fosfato de Cálcio e (5b) S_8) recuperados mediante o emprego sequencial, e de forma independente, de íons fosfato (Na_2HPO_4) e dos ácidos encontram-se apresentados na Figuras 5a e 5b.

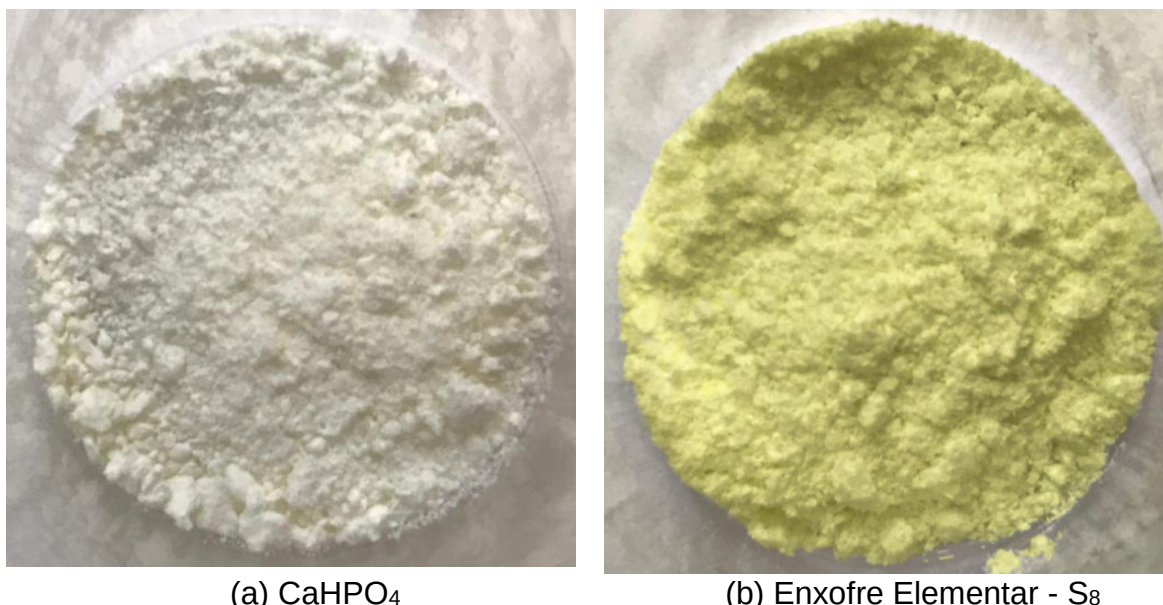
(a) CaHPO_4 (b) Enxofre Elementar - S_8

Figura 5. Aspeto visual do (a) fosfato de cálcio e do (b) enxofre elementar recuperados de forma seletiva mediante precipitação com Na_2HPO_4 e ácido Sulfúrico, respectivamente. Fonte: Autor.

Ambos os precipitados apresentam aspectos visuais coerentes com a literatura, a qual descreve o fosfato de cálcio com um sólido branco e o enxofre elementar com o um sólido amarelo (VOGEL, 1981).

As condições empregadas nos ensaios, bem como a massa de precipitado recuperado, com seus valores referente aos pontos de fusão encontram-se apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Recuperação de cálcio a partir de fosfato de sódio e teste de fusão.

Solução Saturada de fosfato de sódio (mL)	Massa de fosfato de cálcio precipitada (g)	Ponto de fusão (°C)
15,5	2,695 g	> 250

Tabela 6. Recuperação de enxofre a partir da acidificação e teste de fusão.

Ácido (mol/L)	Volume (mL)	Massa de enxofre precipitada (g)	Ponto de fusão (°C)
H_2SO_4 18,9 mol/L	1	0,167	97 - 98
H_3PO_4 14,6 mol/L	1	0,147	98 - 105
Referência: Enxofre com 99,5% pureza			103 – 106,5

Em relação aos pontos de fusão observados para os precipitados recuperados seletivamente ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o CaHPO_3 , e entre 97 e $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o S8) estão coerentes com a literatura, principalmente para o S8 (VOGEL, 1981).

A região de fusão observada para o enxofre molecular - S_8 , entre 97 e $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ é coerente com a observada para o ensaio de referência conduzido com enxofre 99,5% de pureza (Tabela 6), a qual apresentou um PF entre $103 - 106,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando que foi possível a recuperação do enxofre na forma elementar.

No entanto, a quantidade recuperada ($0,167\text{ g}$) corresponde somente a 1,5% da massa seca ($11,01\text{ g}$) empregada nos ensaios, valor este muito baixo se considerarmos o teor de enxofre presente na composição deste resíduo, que na forma de SO_3 , corresponde a 53% (Tabela 1).

Em relação as massas de fosfato de cálcio ($2,695\text{ g}$) e de enxofre molecular ($0,167\text{ g}$) recuperadas de forma seletiva, somadas ($2,862\text{ g}$) apresentaram resultados inferiores aos ensaios não seletivos, conduzidos somente com os ácidos, corresponde a aproximadamente 59,7% e 73,6% as massas de $4,793\text{ g}$ e $3,861\text{ g}$ recuperadas de forma concomitantemente empregando os ácidos sulfúrico e fosfórico (Tabela 3), respectivamente.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos nos ensaios, pode-se concluir que foi possível obter a recuperação de princípios ativos presentes no lodo residual da calda sulfocálcica, o que confirma a hipótese original que impulsionou o trabalho.

Quando à forma de extração, pode-se afirmar que a extração aquosa proporcionou um rendimento de aproximadamente 50% na extração da massa seca do lodo.

Os resultados sugerem também, que a recuperação seletiva é possível, embora apresente rendimentos inferiores (40,3% e 26,4%) à recuperação concomitante (não seletiva).

Dessa forma, conclui-se que a forma mais viável de realizar o processo é: realizando extração a temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, já que o acréscimo de temperatura e emprego de energia não justifica o aumento de 5% no rendimento e realizando uma precipitação seletiva, precipitando o cálcio previamente com fosfato de sódio e

precipitando o enxofre com ácido sulfúrico, devido à sua alta concentração e menor custo de aquisição e obtendo, dessa forma, os produtos recuperados de forma independente.

7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como recomendação para trabalhos futuros, pontuam-se aspectos importantes de determinação que não foram citados nesse trabalho como: caracterização e determinação de propriedades do resíduo sólido recuperado por diferentes métodos (dentre eles a EDS) e a caracterização e reclassificação do efluente final.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.004: **Resíduos Sólidos – Classificação**, 2004.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.007: **Amostragem de Resíduos Sólidos**, 2004.
- ANDRADE, D. J. de.; PATTARO, F. C.; OLIVEIRA, C. A. L. de. Resíduos de calda sulfocálcica sobre a eficiência de acaricidas no controle de *Brevipalpus phoenicis*. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.41, n.10, p.1695-1701, out. 2011.
- ANTUNES, A.; DALLAGO, R. M.; VENQUIARUTO, L. D.; MORES, R.; NYARI, N. L. D.; FICANHA, A. M. M. . Tratamento de lixiviado procedente da extração de chumbo de escória de baterias. **Perspectiva** (Erechim), v. 38, p. 51-59, 2014.
- ATKINS, P. W; JONES, L. **Princípios de química:questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- BRASIL. Lei nº 12305 de 2 de agosto de 2010. **Dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, Distrito Federal, agosto de 2010.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. ANDRADE, L. N. T.; NUNES, M . U. C. **Produtos alternativos para controle de doenças e pragas em agricultura**. Aracaju, 20 p. 2001.
- FERNANDES, R. V. B. F.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 524–532, 2014.
- GOULART, S. M.; ALVES, R. D.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J.H.; ASSIS, T.C.; QUEIROZ, M.E.L.R. Optimization and validation of liquid-liquid extraction with low temperature partitioning for determination of carbamates in water. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 671, n. 1-2, p. 41-47, 2010.
- ORO, C. E. D. **Purificação do Sal Residual da Etapa de Destilação da Glicerina Bruta**. 2018. 53 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2018.
- OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. 3ed. Rio de Janeiro. 1982.
- POPIOLSKI, A. S. **Extração de cromo (Cr) presente em couro “wet-blue” residual com recuperação dos princípios ativos**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim. Erechim, 95p., 2017.
- TREYBAL, R. E. **Mass transfer operations**. 3 ed. McGraw-Hill Book Co., 1981.

VOGEL, A. **Análise Inorgânica Qualitativa**. São Paulo. 5ed. 1981.