



FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Trabalho de Licenciatura

Estudo do aproveitamento de resíduos da Mogás para produção de cal

Autor:

Óscar Maria Atanásio Mabote

Supervisor:

Prof. Doutor António José Cumbane

Maputo, Maio de 2022



FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Trabalho de Licenciatura

Estudo do aproveitamento de resíduos da Mogás para produção de cal

Autor:

Óscar Maria Atanásio Mabote

Supervisor:

Prof. Doutor António José Cumbane

Maputo, Maio de 2022

TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DO TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que o estudante entregou no dia ___/___/2022 as 4 cópias do seu trabalho de Licenciatura com referência: _____, intitulado: **Estudo do aproveitamento de resíduos da Mogás para produção de cal**

Maputo, ___ de Maio de 2022

A chefe da Secretaria

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, declaro por minha honra que este relatório de trabalho de licenciatura não foi aceito em nenhum outro lugar como trabalho de culminação do curso. Estudos de outras pessoas foram usados no presente trabalho e devidamente referenciados.

Assinatura _____

Data: __ / __ / _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de culminação de curso aos meu pais, Atanásio Feliciano Taela e Maria João Francisco Cossa, ao meus dois irmãos e amigos, pelo amor, carinho e confiança que depositaram em mim, sem eles não teria cá chegado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pela saúde e forças que me tem dado ao decorrer da minha vida como ser humano e como estudante.

Agradeço aos meus Pais e irmãos que estiveram sempre do meu lado, pelo apoio prestado, tanto financeiramente e por fim o mais importante emocionalmente.

Um especial agradecimento ao Prof. Dr. Eng. António Cumbane, pela orientação e acompanhamento para com vista a realização deste trabalho.

Agradeço também aos técnicos de laboratório pela disponibilidade e assistência prestada ao longo da realização do trabalho.

Agradeço também aos meus colegas da turma de Engenharia Química de 2017, que se tornaram amigos, Camilo, Mboa, Chiziane, Humberto, João, Nizio, Gonçalo, Eric, Microsse, Wendy, Iracema, Iara, Aka, Sifia, e outros que participaram deste trajecto, pelo apoio durante o curso, que foi muito e muito precioso. Em especial aos amigos do Multifuncional pelo apoio e irmandade que me foi proporcionada.

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se o aproveitamento dos resíduos de cal da Mogás, uma empresa moçambicana dedicada a produção de gases industriais e medicinais, localizado na província de Maputo, cidade de Maputo. Para o efeito fez-se a purificação do resíduo que consistiu na sua solubilização devido ao seu estado físico de modo a torná-lo fluido e promover a sua desagregação, de seguida se fez passar a massa fluida por peneira da série mesh de modo a eliminar as impurezas que ficavam retidas nos crivos. A massa passante pelos peneiros foi submetida a um aquecimento de modo a evaporação da água com vista a se obter uma massa sólida e seca. Através dos ensaios que foram feitos a uma razão de massa do resíduo e água, 20/500, 20/800, 20/1000 (w/v) em períodos de tempo que correspondiam a 6, 24 e 48 horas, se determinou as condições de tempo e quantidade de água ótimas para sua purificação, sendo que estas foram 1000mL para um tempo de 24 horas. Nas condições ótimas obteu-se uma recuperação de 77,4%. Concluída a optimização prosseguiu-se com as análises laboratoriais que consistiram no teste do pH, FT-IR, XRF, e análise de solubilidade em diferentes substâncias.

Palavras-chave: cal, cálcio, carbetto de cálcio, hidróxido de cálcio, solubilização, crivagem.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
Lista de símbolos e abreviaturas	vi
Lista de tabelas	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
1. Introdução.....	- 1 -
1.1. Objectivos.....	- 3 -
1.2. Metodologia.....	- 3 -
2. Revisão da literatura	- 4 -
2.1. Hidróxido de cálcio	- 4 -
2.2. Carbetos de cálcio	- 6 -
2.3. O Resíduo de Carbetos de cálcio	- 9 -
2.4. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	- 10 -
3. Parte experimental.....	- 22 -
3.2. Localização e recolha dos resíduos da Mogás	- 23 -
3.2. Técnica de purificação dos resíduos.....	- 24 -
3.3. Caracterização físico-química do produto.....	- 26 -
4. ReSULTADOS E DISCUSSÃO	- 29 -
4.1. Determinação da percentagem óptima de recuperação	- 29 -

4.2.	Teste de pH.....	- 31 -
4.3.	Análise qualitativa (FT-IR).....	- 32 -
4.4.	Análise quantitativa (XRF).....	- 34 -
5.	Conclusões e recomendações	- 37 -
5.1.	Conclusões.....	- 37 -
5.2.	Recomendações	- 38 -
6.	Bibliografia	- 39 -

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%: Percentagem;

XRF: Espectometria de Fluorescência de raios-X;

EDXRF: do inglês Energy Dispersive X-Ray Fluorescence;

WDXRF: do inglês Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence;

°C: Gaus Celsius;

μm : Micrometro;

Kg: Quilograma;

FT-IR: do inglês Fourier Transform Infrared;

g: Gramas;

mL: Mililitro;

rpm: Rotações por minuto;

pH: Potencial de hidrogênio;

keV : Quiloelectron-Volt;

CaC₂: Carbetto de Cálcio;

Ca(OH)₂: Hidróxido de cálcio;

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características de cristais usados nos espectrômetros WDXRF (JANSSENS; van GRIEKEN, 2004).....	- 13 -
Tabela 2- Determinação da massa recuperada para um período de solubilização de 6 horas...	- 29 -
Tabela 3- Determinação da massa recuperada para um período de solubilização de 24 horas.-	29
-	
Tabela 4- Determinação da massa recuperada para um período de solubilização de 48 horas.-	29
-	
Tabela 5- Resultados do teste de Solubilidade.....	- 36 -

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Hidróxido de Cálcio (Royal Society of Chemistry, 2015).	- 5 -
Figura 2- Consumo de cal no Brasil (ABPC, 2008).....	- 6 -
Figura 3- Carbetto de cálcio (Jornal of Materials Chemistry A, 2018).....	- 6 -
Figura 4- Espectro de emissão de raios X de uma amostra de aço inoxidável, obtido por dispersão de comprimento de onda (HORINO et al., 2003).	- 12 -
Figura 6- Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata. (KNOLL, 2000).....	- 14 -
Figura 5- Sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia (KHOURY; Asfora, 2010).....	- 14 -
Figura 7- Esquema da técnica EDXR (KHOURY, 2010).....	- 15 -
Figura 8- Esquema da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo de incidência (NASCIMENTO FILHO et al., 1999).	- 16 -
Figura 9- Esquema da geometria de fluorescência de raios X por Reflexão Total (NASCIMENTO FILHO, 1999).	- 17 -
Figura 10- Esquema da geometria da técnica μ XRF (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	- 18 -
Figura 13 – Concentração de calcário vs resíduo de hidróxido de cálcio.....	- 23 -
Figura 12 – Diagrama de fluxos do processo de produção de acetileno.....	- 23 -
Figura 15 - A massa retida nos crivos contendo as impurezas.....	- 25 -
Figura 14- Organização dos Crivos usados.....	- 25 -
Figura 16- Processo da moagem da amostra.....	- 27 -
Figura 17- Prensagem das pastilhas.	- 28 -
Figura 18- Impurezas Paramagneticas.	- 31 -

Figura 19- Equipamento usado para medição do pH.	- 31 -
Figura 20- Espectrometria Infravermelho por transformada de Fourier dos resíduos antes da purificação.	- 32 -
Figura 21- Espectrometria Infravermelho por transformada de Fourier dos resíduos depois da purificação.	- 33 -
Figura 23- Concentração da amostra antes da purificação.	- 34 -
Figura 22- Espectro XRF da amostra depois da purificação.	- 34 -
Figura 24- Concentração da amostra após a purificação.	- 35 -
Figura A2 – Equipamento para realização do teste de FT-IR.	- 1 -
Figura A1 – Impurezas retidas no crivo.	- 1 -
Figura A3 – Resultado do XRF antes da purificação.	- 1 -
Figura A5 – Resultado do XRF após a purificação.	- 1 -
Figura A4 – Resultado do XRF antes da purificação.	- 1 -

1. INTRODUÇÃO

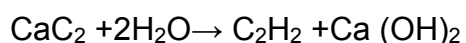
A actividade humana têm vindo a gerar muitos resíduos, e a gestão correcta destes tem se tornado um desafio para a humanidade, por estes poluirmo o meio ambiente. Para uma gestão eficaz de resíduos é preciso garantir ao máximo o seu reaproveitamento e reciclagem, bem como reduzir a produção dos rejeitos que são os materiais que não apresentam viabilidade técnica e econômica para serem reciclados. As Nações Unidas afirmam que são gerados anualmente 2.12 bilhões de toneladas de resíduos (ONU, 2018).

Mundialmente a geração de resíduos por parte de diversas indústrias tem vindo a tornar-se problemática no que concerne à sua gestão e tratamento, bem como em questões ambientais.

O não tratamento destes resíduos indústrias tem trazido problemas ambientais como a poluição atmosférica, a poluição do solo e água, o que leva diversos países a adotarem legislações e normas com vista a garantir que os resíduos sejam tratados e descartados de maneira mais segura ao ambiente.

Consequentemente o estudo de possíveis aproveitamentos destes resíduos de modo a reduzir a quantidade de resíduos descartados, usando-os para a produção de outros produtos necessários para a sociedade em geral tem vindo a ganhar muito espaço na investigação científica.

Os resíduos em estudo no presente trabalho são os do hidróxido de cálcio, e eles são formados decorrentes da reação de carbetto de cálcio com a água para a produção industrial de acetileno, descoberta por Friedrich Wohler em 1962



A Mogás é uma empresa moçambicana sediada na cidade de Maputo Avenida de Moçambique Km-2, e que se dedica à produção de acetileno e diversos gases comprimidos. Durante a produção de acetileno no qual se usa como matéria-prima o carbetto de cálcio são gerados enormes quantidades de hidróxido de cálcio. Devido a natureza da matéria-prima usada que apresenta impurezas, estas contribuem para a contaminação do hidróxido de cálcio.

Cerca de 1.5-1.9 toneladas de resíduos são gerados na produção de 1 tonelada de acetileno (Cheng et al., 2009), este resíduo altamente alcalino ($\text{pH} \geq 12$) pode resultar em problemas ambientais como poluição da água.

Este resíduo contém impurezas como Fe, Cu, Mn, Ni, Pb, e íons de Zn (Bogner et al., 2002). A existência destas impurezas impossibilita usos industriais da cal apagada formada neste processo, portanto os estudos de métodos de purificação são necessários de modo a evitar problemas ambientais e aproveitar o valor econômico da cal purificada.

O hidróxido de cálcio é um produto bastante importante na nossa sociedade devido às suas várias aplicações que incluem o seu uso como floculante para água e no tratamento de águas de esgoto, na produção de papel, na construção civil e na indústria alimentar e também em aplicações dentárias endodônticas.

1.1. Objectivos

1.1.1. Objectivos gerais

O presente trabalho tem como objectivo estudar o aproveitamento de resíduos da Mogás para a produção de cal apagada.

1.1.2. Objectivos específicos

Como objectivos específicos do presente trabalho foram definidos os seguintes:

- Propor um método purificação de resíduos de hidróxido de cálcio;
- Realizar o teste de XRF das amostras depois da purificação;
- Realizar o teste de FTIR;
- Identificar as condições óptimas para purificação de resíduos de hidróxido de cálcio;
- Propor aplicações para os resíduos de hidróxido de cálcio.

1.2. Metodologia

A execução deste trabalho seguiu a metodologia mostrada a seguir:

- **Pesquisa bibliográfica**, que consistiu na aquisição e sistematização de conhecimentos relacionados ao resíduo de carbetto de cálcio com os procedimentos experimentais a levar a cabo através de leituras de livros, artigos.
- Colecta da amostra;
- Ensaio laboratoriais;
- Análise e discussão dos resultados.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio, cuja fórmula molecular é o Ca(OH)_2 , pertence a classe das bases e é também chamado como cal hidratada, cal apagada, leite de cal ou ainda cal extinta. O Ca(OH)_2 em temperatura ambiente é um sólido branco, tem ponto de fusão de 580°C e massa específica de 2240 kg/m^3 . É pouco solúvel em água ($1,2 \text{ g/litro}$ de água, à temperatura de 25°C) e por ser uma base forte, quando em solução a medida do pH fornece um valor de $12,8$ (Ba-Hattab et al, 2020).

De acordo com Estrela (1994), hidróxido de cálcio, é um pó branco inodoro com a fórmula Ca(OH)_2 , e peso molecular de $74,08$, a percentagem de iões hidroxilo no hidróxido de cálcio é de $45,98\%$ enquanto a do ião cálcio é de $54,11\%$.

O termo cal é utilizado para uma série de produtos que são obtidos através da calcinação do calcário. O óxido de cálcio (CaO) por exemplo é conhecido como cal virgem ou cal viva, é importante não confundir os dois compostos.

Na água, o Ca(OH)_2 tem um comportamento tireotrófico, o que significa que será muito fluido quando agitado.

É obtido pela reação de calcinação (aquecimento a altas temperaturas, cerca de 900°C para carbonatos de alto teor de pureza), do carbonato de cálcio (CaCO_3), que forma (CaO) que ao reagir com água leva a formação de Ca(OH)_2 (Estrela, 1994).

Segundo Greenwood (1997), a outra forma de obtenção é também pela reação de carbetto de cálcio com água, procedimento este usado para produção industrial de acetileno que tem como produto secundário o hidróxido de cálcio. Esta reação foi descoberta por Friedrich Wöhler in 1862.

Os três principais países produtores de cal do mundo em 2020 foram China, Estados Unidos e Índia, com volumes de produção de 300 milhões de toneladas, 16 milhões de toneladas e 16 milhões de toneladas, respectivamente (M. Garside 2022).

Entre os maiores consumidores per capita do mundo, segundo o Mineral Industry Surveys (2008), em 2007 apareciam: Bélgica 193, Alemanha 130, Polônia 119, Rússia 112 Kg/hab/ano. Esse consumo per capita depende das características do consumo de cada país, no entanto, os países desenvolvidos são mais consumidores.

As cales hidratadas podem ser classificadas como: magnesiana, calcítica ou dolomítica. Para essa distinção é levado em conta o teor de óxido de cálcio contido. Se o teor de óxido de cálcio se enquadra entre 58% e 65% é denominada de cal dolomítica. A cal magnesiana tem entre 65% e 90%, sendo uma cal com teor de óxido de cálcio intermediário. E as que superam 90% são denominadas calcíticas (BOCK, 2012).

Os tipos de cales hidratadas dividem-se em CH-I, CH-II e CH-III, onde a primeira é uma cal mais pura, a segunda uma cal intermediária, e a terceira com maior concentração de impurezas de rocha e materiais não calcinados.

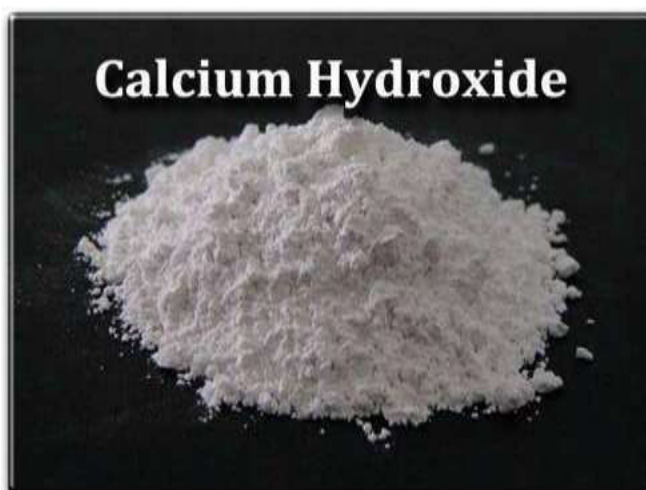


Figura 1- Hidróxido de Cálcio (Royal Society of Chemistry, 2015).

Na indústria de alimentos participa do refinamento do açúcar ajudando na separação deste da cana. Além disso, é utilizado no processamento da água usada da produção de refrigerante e bebidas alcoólicas. Na indústria de alimentos participa

do refinamento do açúcar ajudando na separação deste da cana. Além disso, é utilizado no processamento da água usada da produção de refrigerante e bebidas alcoólicas.

Na área de saúde é utilizado na formulação de diversos produtos dentários, tanto em restaurações quanto como medicamentos, em função de ser biocompatível e ser anti-inflamatório e antibacteriano. Também está presente na formulação de produtos antiácidos (na forma de suspensão, chamado de lei de cal), e ainda na indústria farmacêutica na produção de adstringentes e para tratamento de queimaduras.

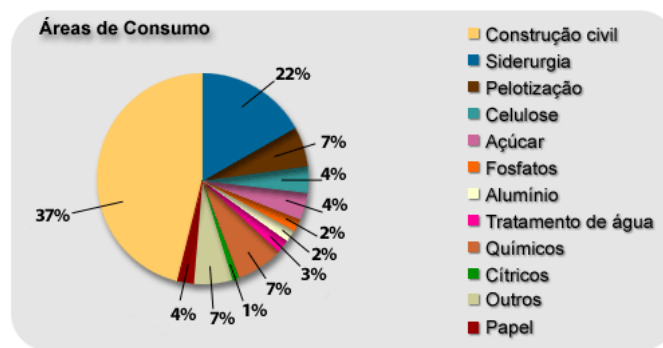


Figura 2- Consumo de cal no Brasil (ABPC, 2008).

2.2. Carbetto de cálcio

O carbetto de cálcio é um cristal ortorrômbico preto acinzentado de fórmula química CaC_2 e o peso molecular de 64,0992 g / mol. O material puro é incolor, mas a maioria das amostras tem uma cor que varia do preto ao branco acinzentado, dependendo do grau de pureza (Patnaik, 2003).



Figura 3- Carbetto de cálcio (Jornal of Materials Chemistry A, 2018)

A sua densidade é de 2,22 g/cm³ e funde a 2160 ° C com um ponto de ebulição (sob atmosfera inerte) de 2300 ° C, onde se decompõe (Patnaik, 2003). Seu principal uso industrial é na produção de acetileno e cianamida de cálcio, CaCN₂.

O carbeto de cálcio é produzido industrialmente em um forno elétrico a arco a partir de uma mistura de CaCO₃ e coque (carbono) a aproximadamente 2000 ° C (Greenwood, 1997).

Este método foi inventado em 1892 pelo químico canadiano Thomas L. Willson :

$$\text{CaCO}_3 + 3\text{C} \Rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$$

Segundo Bernhard Langhammer (2000), a alta temperatura necessária para esta reação não é praticamente atingível pela combustão tradicional, então a reação é realizada em um forno elétrico a arco onde os eletrodos são grafite. O produto de carbeto produzido geralmente contém cerca de 80-85% de carbeto de cálcio por peso. O carbeto de cálcio é triturado para produzir pequenos pedaços que podem variar de alguns milímetros a 50 mm. As impurezas estão concentradas nas frações mais finas. O teor de CaC₂ do produto é avaliado medindo-se a quantidade de acetileno produzida na hidrólise. Como exemplo, o padrão dos EUA para o conteúdo das frações mais grosseiras é de 295–300 l / kg. As impurezas presentes no carbeto incluem fosforeto, que produz PH₃ (um gás venenoso) quando hidrolisado para produzir HC≡CH, isto é, acetileno.

De acordo com Freeman (1919), esta reação foi uma parte importante da revolução industrial na química e foi possível nos EUA como produto de grandes quantidades de energia hidroelétrica barata gerada nas cataratas do Niágara antes da virada do século XX.

A reação $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HC} \equiv \text{CH} + \text{Ca} (\text{OH})_2$ é a base da fabricação industrial de acetileno e é o principal uso industrial do carbeto de cálcio nos círculos industriais. A reação de produção de acetileno a partir do carbeto de cálcio e água é exotérmica com uma $\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -232.69 \text{ kJ}$, e é uma reação violenta.

Na China, o acetileno derivado do carbeto de cálcio continua sendo uma matéria-prima para a indústria química, em particular para a produção de cloreto de polivinil.

De acordo com Ropp (2013), a produção de carvão de cálcio na China tem aumentado. Em 2005, a produção foi de 8,94 milhões de toneladas, com capacidade para produzir 17 milhões de toneladas. Nos EUA, Europa e Japão, o consumo está geralmente diminuindo. Os níveis de produção nos EUA na década de 1990 eram de 236.000 toneladas por ano. O carvão de cálcio reage com o nitrogênio em alta temperatura para formar cianamida de cálcio: $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \Rightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$, a cianamida de cálcio é usada como fertilizante. É hidrolisado em cianamida, $\text{H}_2\text{N} = \text{C} = \text{N}$, no solo e está prontamente disponível para as plantas como um alimento vegetal de nitrogênio. O carvão de cálcio tem sido usado:

- Na “dessulfurização” do ferro (ferro gusa, ferro fundido e aço).
- Como combustível na fabricação de aço para estender a proporção de sucata para ferro líquido, dependendo da economia.
- Como um poderoso desoxidante em aço em instalações de tratamento de panelas.
- Foi usado em lâmpadas de carvão, nas quais a água goteja no carvão e o acetileno formado é inflamado. Essas lâmpadas eram utilizáveis, mas perigosas em minas de carvão, onde a presença do gás metano inflamável as tornava um perigo sério. A presença de gases inflamáveis nas minas de carvão gerou a “lâmpada de segurança” do mineiro. No entanto, as lâmpadas de carvão foram amplamente utilizadas em minas de ardósia, cobre e estanho, mas a maioria já foi substituída por lâmpadas elétricas. Lâmpadas de carvão ainda são usadas para mineração em alguns países menos ricos, como nas minas de prata perto de Potosi, na Bolívia. As lâmpadas de carvão também ainda são usadas por alguns na exploração de cavernas e outras áreas subterrâneas, embora estejam cada vez mais sendo substituídas neste uso pelas novas lâmpadas LED. Também foram amplamente utilizados como faróis nos primeiros automóveis, motocicletas e bicicletas, embora nesta aplicação também sejam obsoletos, tendo sido substituídos inteiramente por lâmpadas elétricas e, em alguns casos, por lâmpadas LED.
- No amadurecimento da fruta. O carvão de cálcio é usado como fonte de gás acetileno, que é um agente de amadurecimento.

- Em canhões de brinquedo onde o acetileno é acionado por uma faísca aplicada para criar um “boom” alto.
- Como sinalizadores navais flutuantes e de auto-ignição para uso como sinais.

As constantes termodinâmicas para CaC_2 são: $\Delta H_f^\circ = -14,29 \text{ kcal / mol}$, $\Delta G_f^\circ = -15,51 \text{ kcal / mol}$, $S^\circ = 16,73 \text{ cal / grau mol}$, $C_p = 14,99 \text{ cal /}^\circ\text{mol}$.

2.3. O Resíduo de Carbetto de cálcio

O resíduo de carbetto de cálcio é um subproduto da reação de hidrólise de carbetto de cálcio, que é um tipo de resíduo industrial. Os resíduos de carbetto de cálcio são principalmente compostos por $\text{Ca}(\text{OH})_2$, com uma percentagem de cerca de 80%.

Ele também contém Fe_2O_3 , SiO_2 , óxido metálico Al_2O_3 , hidróxido e uma pequena quantidade de matéria orgânica. Exceptuando Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 componentes de silicato comuns, uma pequena quantidade de CaCO_3 é formada devido ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente na superfície do carbetto de cálcio devido ao contato do resíduo de carbetto de cálcio com o CO_2 no ar. O teor de água do resíduo de carbetto de cálcio é de cerca de 85% a 90% quando é descarregada.

A presença destas impurezas dificulta o uso industrial da cal apagada, daí que eliminar estas impurezas é crucial para o aproveitamento efetivo deste resíduo.

Cerca de 1.5-1.9 toneladas de resíduos são gerados na produção de 1 tonelada de acetileno (Cheng et al., 2009), e este resíduo altamente alcalino traz consigo consequências graves ao ambiente quando descartado, daí muitos estudos têm surgido com o objetivo de tornar este resíduo num produto de valor, eliminando suas impurezas que são maioritariamente metálicas.. O resíduo tratado (hidróxido de cálcio), tem muito valor e utilidade industrial o que constitui mais um motivo para seu reaproveitamento.

O resíduo de carbetto de cálcio é branco acinzentado após a secagem, as partículas são finas e uniformes, o peso específico é pequeno, a estrutura é solta e o tamanho geral das partículas está entre 0,05 e 0,01 mm.

2.4. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A A Espectrometria de fluorescência de raios X (XRF), é uma técnica analítica usada na determinação da composição química de uma ampla variedade de tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos, pastas e pós soltos. A fluorescência de raios X também é usada para determinar a espessura e a composição das camadas e revestimentos. Quando um feixe de raios X ou radiação gama incide na matéria pode ocorrer interação por efeito fotoelétrico, no qual um fóton incidente é completamente absorvido pelo átomo do material e um elétron é ejetado, deixando um buraco.

Para provocar a emissão do elétron do átomo é necessário ceder ao átomo uma energia maior que a sua energia de ligação.

2.4.1. Técnicas de Fluorescência de Raios X

As técnicas analíticas baseadas em fluorescência de raios X consistem na detecção dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos da amostra, após sua excitação por uma fonte de radiação gama, por um feixe de raios X ou ainda por partículas carregadas.

Os raios X característicos podem ser identificados através de dispersão de energia (EDXRF - Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) ou ainda por dispersão de comprimento de onda (WDXRF - WaveLengthDispersive X-Ray Fluorescence).

As concentrações dos elementos da amostra estão diretamente relacionadas com as intensidades medidas destes raios X característicos.

O desenvolvimento de detectores semicondutores de Si, que permitem diferenciar os feixes de raios X em função da energia permitiu o desenvolvimento do método

EDXRF, sendo que até 1966 somente a técnica de WDXRF era utilizada (NASCIMENTO FILHO, 1999).

2.4.2. Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de onda

Esta técnica descreve a dispersão da radiação em uma rede cristalina e se baseia na lei de Bragg. Nesta técnica utilizam-se cristais difratores e um detector proporcional ou cintilador sólido [NaI(Tl)]. Sendo o primeiro detector utilizado para energias na faixa de 1 a 15 keV e o segundo para energias na faixa de 15 a 100 keV.

Na técnica WDXRF utiliza-se um cristal para efetuar a separação do feixe de raios X característicos emitidos pela amostra e, portanto, para a separação das energias do feixe. Como o comprimento de onda dos raios X é pequeno, a difração só é importante quando são difratadas pelos átomos de uma rede cristalina.

A difração ou reflexão de Bragg da radiação eletromagnética que incide em um cristal pode ser descrita pela seguinte equação:

$$n.\lambda=2.d.\text{sen}\Theta$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X difratados em nanômetros; d é a distância interplanar do cristal em nanômetros; Θ é o ângulo entre a direção do feixe de raios X incidente e a superfície do cristal ou ângulo d incidência; n é a ordem de difração (1, 2, 3, 4...).

Uma vez satisfeita a condição de Bragg tem-se um pico no sinal do detector. Um espectro característico, obtido com um sistema de

fluorescência por dispersão de comprimento de onda, é mostrado na Figura 5.

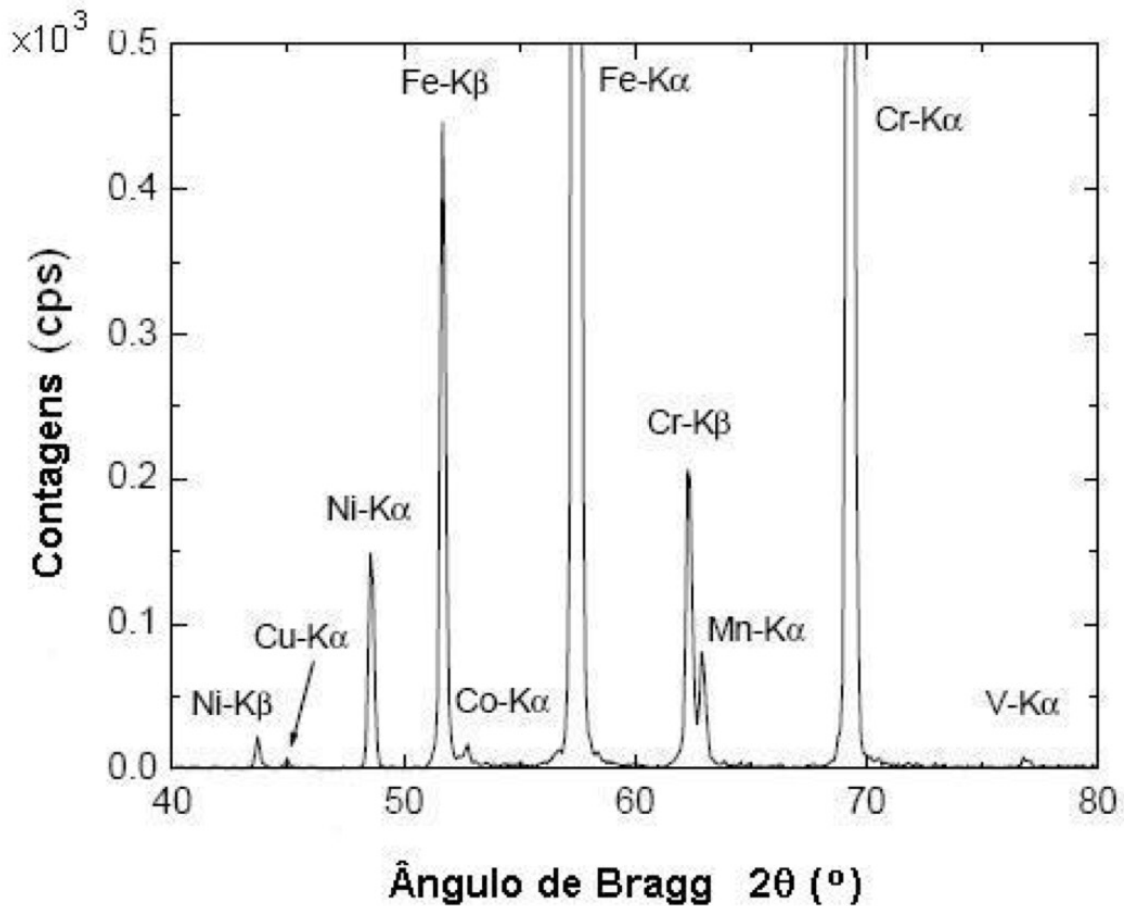


Figura 4- Espectro de emissão de raios X de uma amostra de aço inoxidável, obtido por dispersão de comprimento de onda (HORINO et al., 2003).

Um goniômetro é usado para manter a relação θ - 2θ entre a amostra e o cristal analisador. Vários cristais são utilizados para que se possa efetuar a análise de diferentes elementos. Geralmente em cada equipamento de WDXRF, utiliza-se de 4 a 6 diferentes cristais com diferentes espaçamentos interplanares e dois diferentes colimadores, de modo a se obter um longo intervalo de análise dos elementos. São apresentados a seguir as características dos principais cristais empregados na WDXRF.

Cristal	Plano	2d (Å)	Linha - K	Linha L
Fluoreto de Lítio	(220)	2,848	>Ti	>La
Fluoreto de Lítio	(200)	4,028	>K	>Cd
Pentaeritritol (PET)	(002)	8,742	Al-K	-
LSMs	-	50-120	Be-F	-

Tabela 1- Características de cristais usados nos espectrômetros WDXRF (JANSSENS; van GRIEKEN, 2004).

A título de exemplo para analisar o elemento cobalto, que corresponde a uma energia de 6,92 keV ($\lambda = 0,179$ nm), seguindo a lei de Bragg o ângulo Θ deve ser igual a $26^\circ 26'$.

Para analisar outros elementos, deve-se alterar o ângulo de incidência Θ mudando a faixa de detecção para outros valores de comprimentos de onda.

Dado que a separação de fótons de raios X, num sistema de WDXRF, é feita através da rotação do cristal analisador, não é necessário um detector de alta resolução que discrimine os comprimentos de onda ou as energias de raios X emitidos pelos vários elementos constituintes da amostra.

2.4.3. Técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

A técnica de EDXRF foi desenvolvida por volta da década de 70, com o aparecimento dos detectores semicondutores.

Nesta técnica, as radiações características de todos os elementos de uma amostra são registradas por um detector, produzindo um pulso eletrônico cuja amplitude é proporcional à energia da radiação emitida pela amostra. Com o auxílio de um sistema analisador multicanal é possível separar os pulsos pela sua amplitude,

obtendo-se assim um espectro em função da energia de radiação incidente no detector.

Nesta técnica, as radiações características de todos os elementos de uma amostra são registradas por um detector, produzindo um pulso eletrônico cuja amplitude é proporcional à energia da radiação emitida pela amostra. Com o auxílio de um sistema analisador multicanal é possível separar os pulsos pela sua amplitude, obtendo-se assim um espectro em função da energia de radiação incidente no detector.

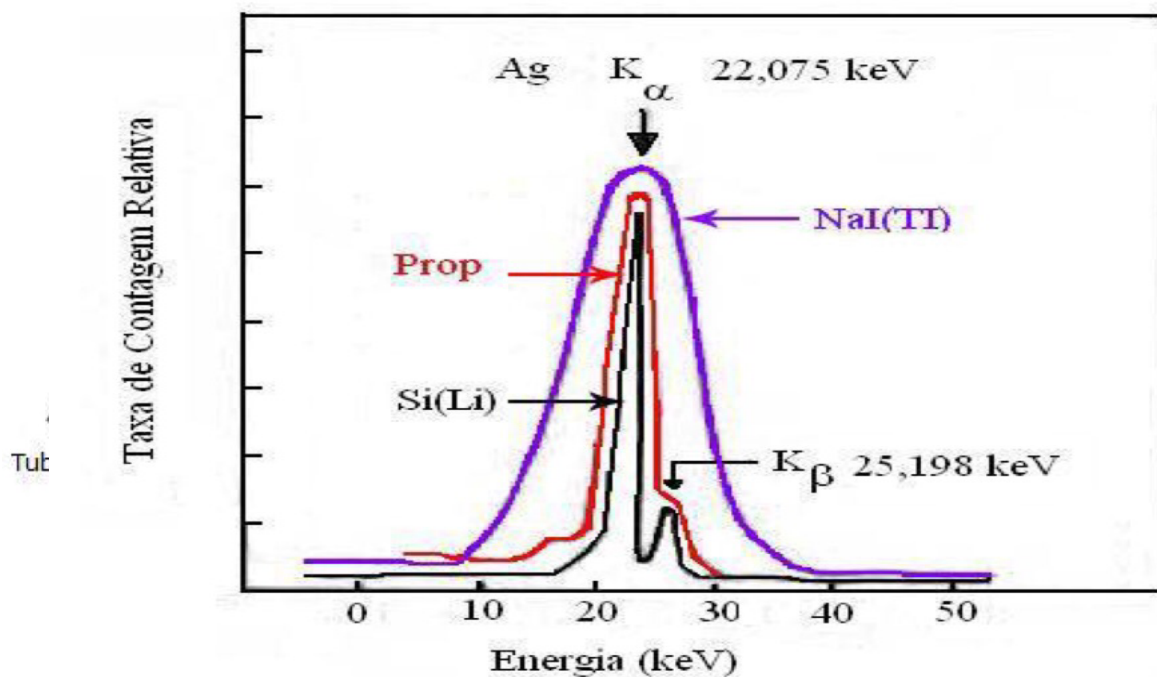


Figura 5- Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata. (KNOLL, 2000).

Em geral a resolução do sistema EDXRF varia de 150 a 600 eV, dependendo do detector empregado (JANSSENS; van GRIEKEN, 2004). O semicondutor de Si(Li) é o detector que apresenta melhor resolução, razão pelo qual é o mais utilizado em estudos de fluorescência de raios X por dispersão de energia, como se pode observar na figura 7 que mostra a resolução dos diferentes tipos de detectores que podem ser utilizados para medidas de feixes de raios X.

2.4.3.1. Parâmetros Fundamentais da Técnica de EDXRF

Destacam-se entre os parâmetros que podem afectar o resultado final do teste EDXRF, a tensão e a corrente do tubo de Raios X ou actividade da fonte de excitação.

O fator de absorção da radiação pela amostra pode causar o aumento ou diminuição da intensidade dos picos registados. Geralmente, quando menor for o caminho percorrido pelos raios X em direção a amostra, menor será a probabilidade de influência e mais fácil será a interpretação dos dados do espectro.

As linhas características de baixas energias são difíceis de serem determinadas através da Fluorescência dado que os raios X característicos que são emitidos pela amostra podem interagir primeiramente com o ambiente antes de atingirem o detector.

Deste modo, as perdas por absorção da radiação no ar devem ser reduzidas o que implica o posicionamento tanto do detector quanto o tubo de raios X o mais perto possível da amostra.

Uma forma de reduzir e posicionar o detector sob um determinado angulo entre 30° e 60° em relação ao tubo de raios X (KHOURY; Asfora 2010).

O angulo de incidência do detector usualmente adotado e de 45° , ocorrendo refração do feixe incidente.

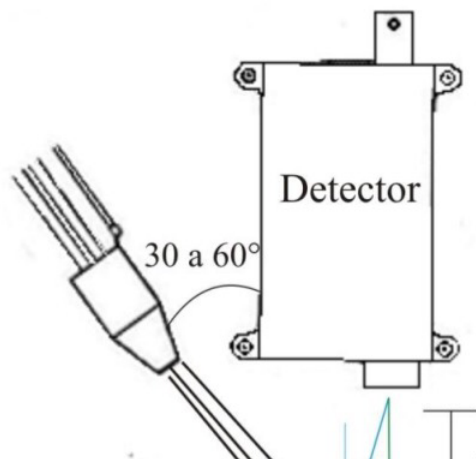


Figura 7- Esquema da técnica EDXRF (KHOURY, 2010).

2.4.4. Técnica de Fluorescência por Reflexão Total

Esta técnica de Fluorescência por Reflexão Total (TXRF) se baseia nos mesmos fundamentos que a EDXRF, só se diferenciando no ângulo de incidência que os raios X fazem com a amostra. Quando um feixe de radiação incide sobre uma amostra em uma superfície plana, dá-se o fenômeno de reflexão ou refração dependendo da energia da radiação incidente, ângulo de incidência da radiação e a densidade eletrônica do material.

Contudo, há um ângulo dado pela lei de Snell, denominado ângulo crítico θ_{crit} em que a radiação não é refletida nem refratada, permanecendo no plano da superfície da amostra (HALLIDAY; et al., 2006):

$$\varphi_{crit} = \frac{e \cdot h}{E} \sqrt{\frac{n_e}{2 \cdot \pi \cdot m}}$$

onde, e é a carga elétrica do elétron; h é a constante de Planck; E é a energia de radiação em Joules; n_e é a densidade eletrônica do material ($\text{eletrons} \cdot \text{m}^{-3}$); m é a massa do elétron (Kg).

Assim através da equação de Snell calcula-se o ângulo crítico de cada elemento.

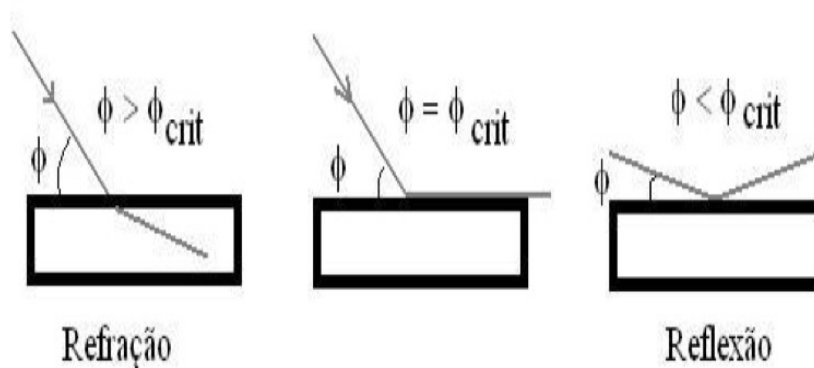


Figura 8- Esquema da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo de incidência (NASCIMENTO FILHO et al., 1999).

A distância entre o suporte da amostra e a janela do detector é da ordem de 5mm, dado que devido a reflexão os picos de espalhamento incoerente e coerente são

bastante reduzidos no espectro produzido pelo detector, mesmo ao ser colocado o mais próximo possível da amostra.

O ângulo de incidência da radiação de excitação em relação a superfície da amostra deve ser de 5 a 15'.

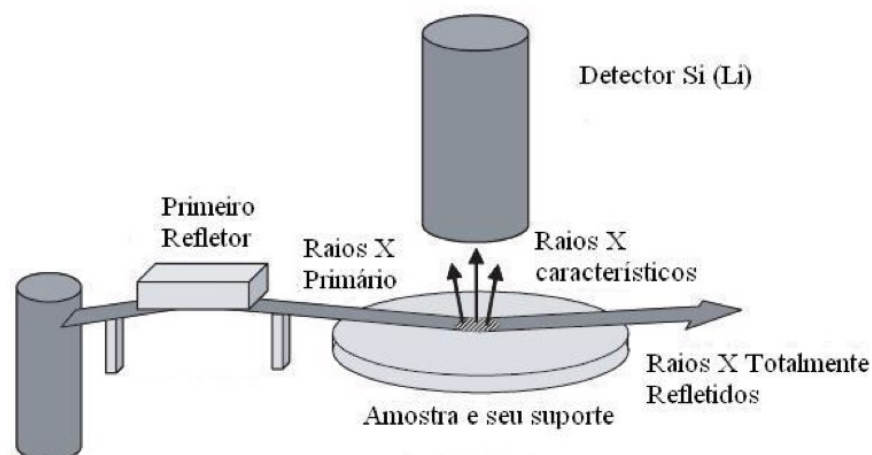


Figura 9- Esquema da geometria de fluorescência de raios X por Reflexão Total (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A TXRF produz uma maior eficiência de detecção de raios X, dado que possui uma menor distância entre a amostra e o detector, sendo assim ela possibilita a análise de elementos traços em amostras sólidas e líquidas, o que faz a TXRF se distinguir da fluorescência de raios X tradicional.

2.4.5. Técnica de Fluorescência de Raios X com Microfeixe

A fluorescência de raios X com microfeixe (μ -EDXRF) tem os mesmos fundamentos que o sistema de EDXRF, diferenciando-se da mesma por poder analisar áreas microscópicas de uma amostra, isto é, e uma técnica microanalítica, necessitando apenas de um microfeixe de raios X com poucos micrómetros de diâmetro.

Esta técnica é muito eficaz em localizar e determinar a distribuição espacial de elementos em diversos tipos de amostras.

Pela realização de uma varredura microsonda sobre a superfície da amostra, pode se obter informações de elementos majoritários, minoritários e traços presentes. Estes mapas bidimensionais são muito importantes para analisar e compreender os processos que ocorrem em amostras heterogêneas de origem industrial, geológica, arqueológica e biológica (CUNHAE SILVA, 2002).

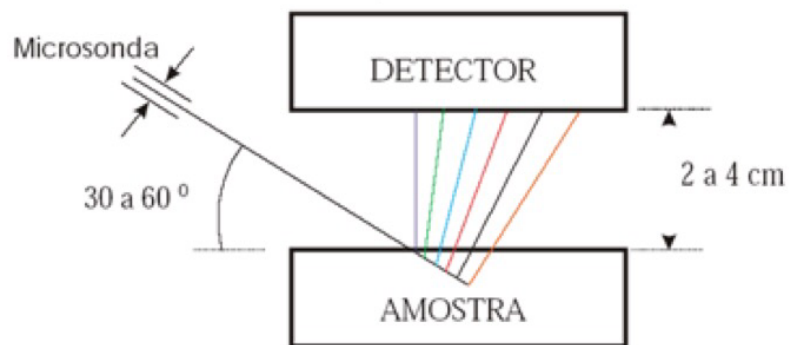


Figura 10- Esquema da geometria da técnica μ XRF (NASCIMENTO FILHO, 1999).

2.5. Espectrometria Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), usa o modelo matemático (transformada de Fourier), para traduzir os dados brutos (interferograma), no espectro real (Griffiths, 2007).

A espectroscopia IV tem sido amplamente utilizada para análise de vários compostos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, fornecendo importantes informações sobre os grupos funcionais da amostra, de acordo com sua natureza. Absorção na região do infravermelho é causada por movimentos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula. A absorção de radiação infravermelha provoca, portanto, aumento da amplitude das vibrações moleculares (LOPES & FACIO, 2004).

O método FTIR é usado para obter o espectro infravermelho de absorção e transmitância de uma amostra. O FTIR identifica a presença de compostos orgânicos e inorgânicos na amostra. Dependendo da faixa de frequência de absorção do infravermelho os grupos moleculares específicos predominantes na amostra serão determinados através de dados de espectro no software automatizado de espectroscopia. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico (SMITH, 1999).

A uma temperatura superior ao zero absoluto, todos os átomos e moléculas encontram-se sob vibração constante em relação uns aos outros. A absorção de radiação infravermelha permite obter informações sobre estas vibrações, as quais são intrínsecas de cada átomo e molécula. Para que haja esta absorção, as vibrações fundamentais devem possuir a mesma frequência da radiação incidente de excitação; assim, é necessário que ocorra uma variação no momento dipolo da espécie (SALA, 2008).

Segundo Settle (1995), a espectrometria do infravermelho baseia-se na análise da absorção da radiação de diferentes frequências. Sua principal função é identificar grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas, através dos valores

peculiares de absorção de cada elemento.

Para que haja esta absorção, as vibrações fundamentais devem possuir a mesma frequência da radiação incidente de excitação, assim, é necessário que ocorra uma variação no momento dipolo da espécie. A espectrometria no infravermelho baseia-se na análise da absorção da radiação de diferentes frequências. Sua principal função é identificar grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas, através dos valores peculiares de absorção de cada elemento (STUART, 2004).

Segundo Stuart (2004), cada átomo possui três graus de liberdade correspondentes aos eixos x, y e z de um plano cartesiano. Se uma molécula possui N átomos, o sistema terá $3N$ graus de liberdade. Três graus de liberdade são necessários para que ocorra o movimento de translação, o movimento geral da molécula no espaço. Adicionalmente, são requeridos três graus de liberdade para o movimento de rotação molecular. Assim, restam $3N-6$ graus de liberdade para as vibrações para moléculas não lineares. Moléculas lineares exibem $3N-5$ graus de liberdade, uma vez que requerem apenas dois graus de liberdade para o movimento rotacional. Estes graus de liberdade correspondem aos variados modos vibracionais normais de uma molécula.

O modo vibracional normal consiste em uma oscilação harmônica simples de cada núcleo da molécula em torno da sua posição de equilíbrio, ou seja, todos os núcleos se movimentam na mesma frequência e em fase, não promovendo alterações no centro gravitacional da molécula (SODRÉ, 2003).

Na realidade, o que se observa em um espectro de absorção, nem sempre corresponde apenas os modos normais de vibração da molécula, no número total de bandas também estão presentes overtones e bandas de combinação. Bandas adicionais são formadas como consequência dos overtones (frequência correspondente ao múltiplo inteiro das frequências de vibrações normais; isto é, 2ν , 3ν , 4ν). As bandas adicionais, por sua vez, correspondem a combinações lineares de frequências normais ou seus múltiplos. A intensidade de bandas de combinação é sempre inferior às bandas normais de vibração (STUART, 2004).

Segundo Sala (2008), as vibrações moleculares podem ser de estiramento (deformação axial) ou de deformação angular (fora ou dentro do plano cartesiano), elas também podem ser simétricas ou assimétricas. A radiação infravermelha absorvida é convertida em um modo vibracional peculiar de cada molécula.

Na técnica de FT-IR opera-se na região do infravermelho médio, correspondente à região de 4000 a 400 cm^{-1} do espectro. Além da identificação dos elementos presentes na amostra, sua quantificação também pode ser realizada, uma vez que a intensidade das bandas de absorção é diretamente proporcional à concentração da espécie. O valor da concentração é determinado através de curvas de calibração (intensidade-concentração) de amostras com concentrações conhecidas (SALA, 2008).

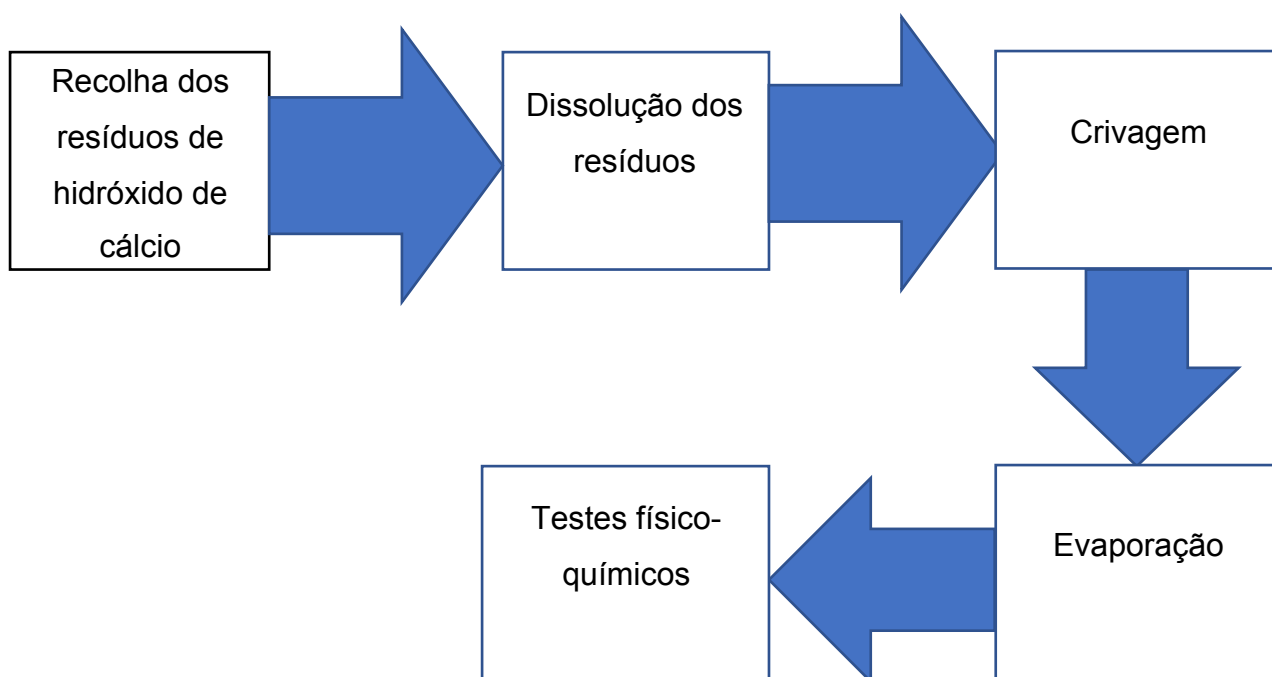
3. PARTE EXPERIMENTAL

Para a realização do procedimento experimental com vista à ao alcance dos objectivos desejados, foram usados os seguintes materiais e reagentes:

- Copos Erlenmeyer;
- Béquer;
- Proveta graduada;
- Balança analítica;
- Agitador Magnético;
- Barra magnética;
- Almofariz com pistilo;
- Vidros de relógio;
- Água destilada;
- Ácido Hidroclórico 32%;
- Álcool Etílico.
- Peneiros ou Crivos de 63; 45; 38 μm .

O procedimento experimental foi realizado no laboratório de Operações Unitárias do departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane localiza em Maputo.

3.1. Metodologia da parte experimental



3.2. Localização e recolha dos resíduos da Mogás

Em primeiro lugar, recolheu-se os resíduos de cal da Mogás, fábrica de produção de gases industriais e medicinais que cita na Avenida de Moçambique Km-2 Maputo, e foram armazenados no laboratório de operações unitárias do departamento de engenharia química da faculdade de engenharia da universidade Eduardo Mondlane. Para o presente trabalho foram recolhidos cerca de 2Kg de resíduos para posterior purificação.

3.2.1. Descrição dos resíduos

Basis: 1 shift of operation

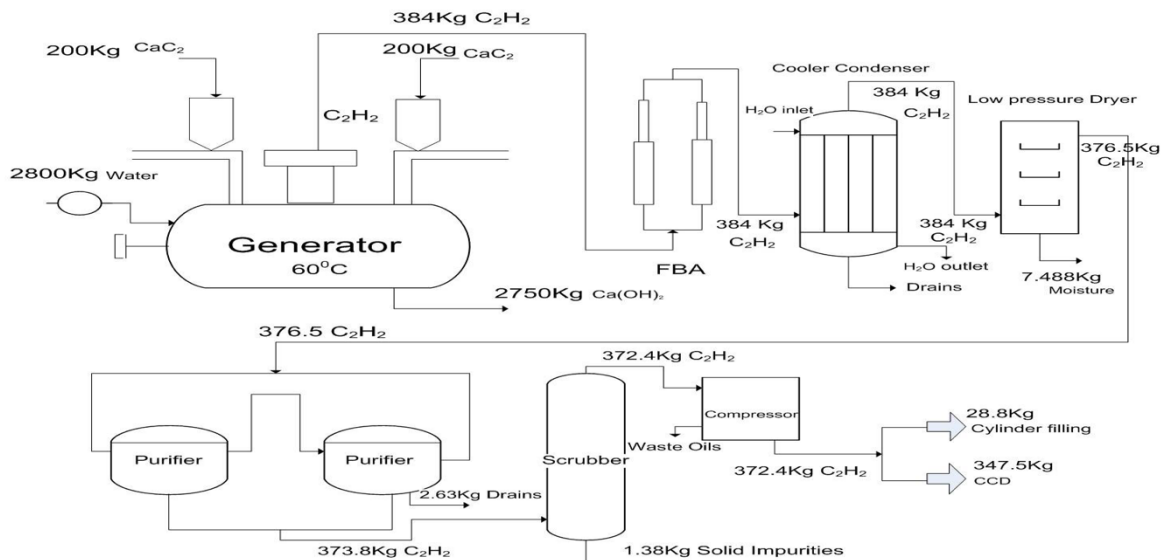


Figura 12 – Diagrama de fluxos do processo de produção de acetileno.

Item	Unit	Limestone	Carbide Slag
SiO ₂	wt, %	3.72	8.77
Al ₂ O ₃	wt, %	0.61	3.08
Fe ₂ O ₃	wt, %	0.31	1.20
CaO	wt, %	49.92	57.28
MgO	wt, %	2.75	0.65

Figura 13 – Concentração de calcário vs resíduo de hidróxido de cálcio.

Os resíduos de hidróxido de cálcio são gerados na produção de gás acetileno através da reação de carbeto de cálcio com água.

Devido à natureza do reagente, o carbeto de cálcio, estes resíduos contém impurezas que dificultam o seu aproveitamento, estas impurezas são constituídas por silicatos de magnésio e ferro, óxido de ferro, e dióxido de silício.

3.2. Técnica de purificação dos resíduos

Para purificação destes resíduos foi usada a técnica que consistiu na dissolução dos resíduos em água numa razão de 20:500; 20:800; 20:1000 (w/v) durante 6, 24, 48 horas por batch. No fim de cada processo a solução era feita passar pelos crivos e de seguida toda a massa húmida passante era evaporada para obter hidróxido de cálcio purificado.

3.2.1. Dissolução dos resíduos em água

Foram pesadas 20g de resíduos para dissolução em água por cada batch, de seguida estes resíduos foram inseridos em copos de Erlenmeyer de 1000mL e de seguida adicionadas água destilada.

De modo de promover uma maior dissolução foi usado um agitador magnético que foi inserido no Erlenmeyer que de seguida foi colocado na placa de aquecimento onde se acionou o motor para 900 rpm, não se tendo ligado o aquecimento.

3.2.2. Crivagem

Para separação das impurezas foram usadas peneiras da série mesh de 63; 45; 38 μm . Fez-se passar a solução de hidróxido de cálcio pelos crivos, e a massa que passava por todos crivos foi levada para posterior evaporação da água.



Figura 14- Organização dos Crivos usados.

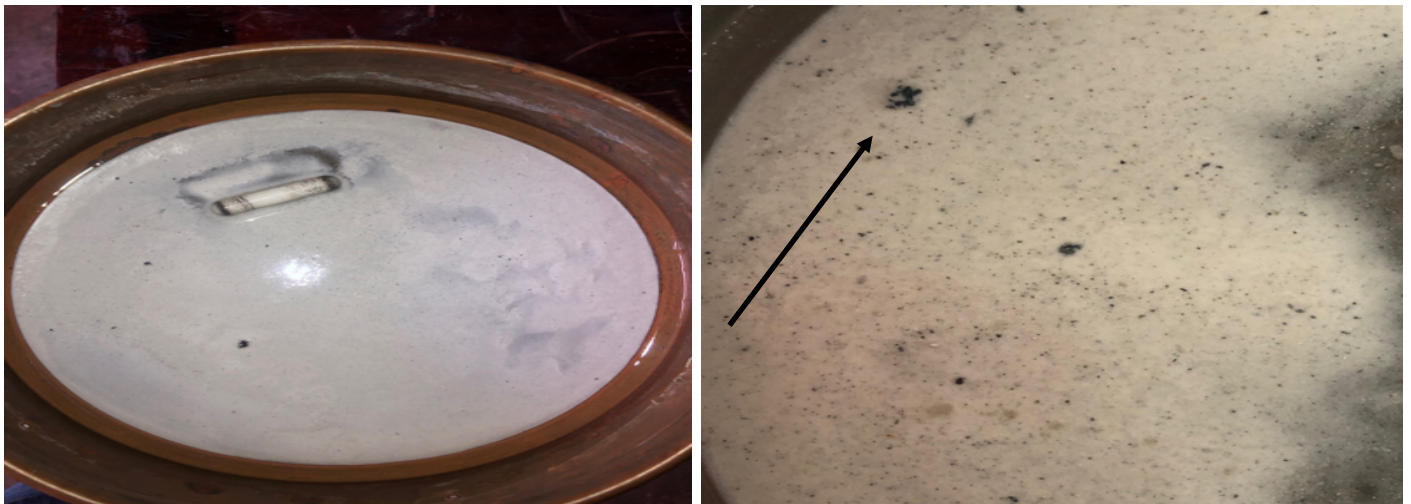


Figura 15 - A massa retida nos crivos contendo as impurezas.

3.2.2. Evaporação do filtrado

A massa húmida foi recolhida para um copo de Becker e de seguida para promover a evaporação da água, ela foi submetida a um aquecimento sobre uma placa de aquecimento até que a água evaporasse por completo.

3.3. Caracterização físico-química do produto

De seguida foram feitas análises laboratoriais de modo a determinação de parâmetros como a solubilidade (em água, álcool e ácido), o pH, e a pureza recorrendo a análises de FT-IR e XRF.

Para a análise de propriedades físico-químicas foi usada a amostra com maior grau de recuperação de hidróxido de cálcio, conjugando o tempo de dissolução e quantidade de água empregue para a dissolução.

Os testes de solubilidade (em água, álcool e ácido), e FT-IR, com exceção ao pH que foi realizado no departamento de engenharia civil faculdade de engenharia da Universidade Eduardo Mondlane, foram realizados no departamento de engenharia química da mesma faculdade.

Para o teste de XRF foram submetidas as amostras ao laboratório do departamento de química da faculdade de ciências da Universidade Eduardo Mondlane.

3.3.1. Teste do pH

Para medição do pH, por se tratar de uma amostra sólida, preparou-se um extrato com suspensão de uma massa estabelecida da amostra em um volume estabelecido de água. A massa da amostra e o volume de água utilizada no preparo do extrato foi de 2g para 50mL.

Após calibrar o equipamento com as duas soluções padrão, lavou-se o eletrodo e o sensor de temperatura com água destilada e de seguida secou-se os mesmos cuidadosamente.

A suspensão foi submetida à agitação e de seguida o eletrodo foi inserido ao Becker que continha a suspensão e esperou-se a leitura do pH estabilizar e anotou-se o resultado.

3.3.2. Teste de FT-IR

De modo a realizar o teste de FT-IR, por se tratar de sólido, primeiramente realizou-se a moagem da amostra a ser submetida ao teste, o objectivo principal da moagem da amostra é de garantir a homogeneização e redução do tamanho dos grãos.



Figura 16- Processo da moagem da amostra.

De seguida fez-se a preparação das pastilhas prensadas. Uma das formas de preparo de amostra para a análise em fluorescência de raios X é a prensagem do material, para isso podem-se utilizar prensas manuais ou hidráulicas que possibilitem a formação de uma pastilha compacta e homogênea.

Neste trabalho foi usada uma prensa hidráulica para preparação das pastilhas. Quanto menor o tamanho de partícula mais eficiente é o processo de prensagem e melhor a distribuição dos constituintes da amostra ao longo da seção da pastilha que será analisada.

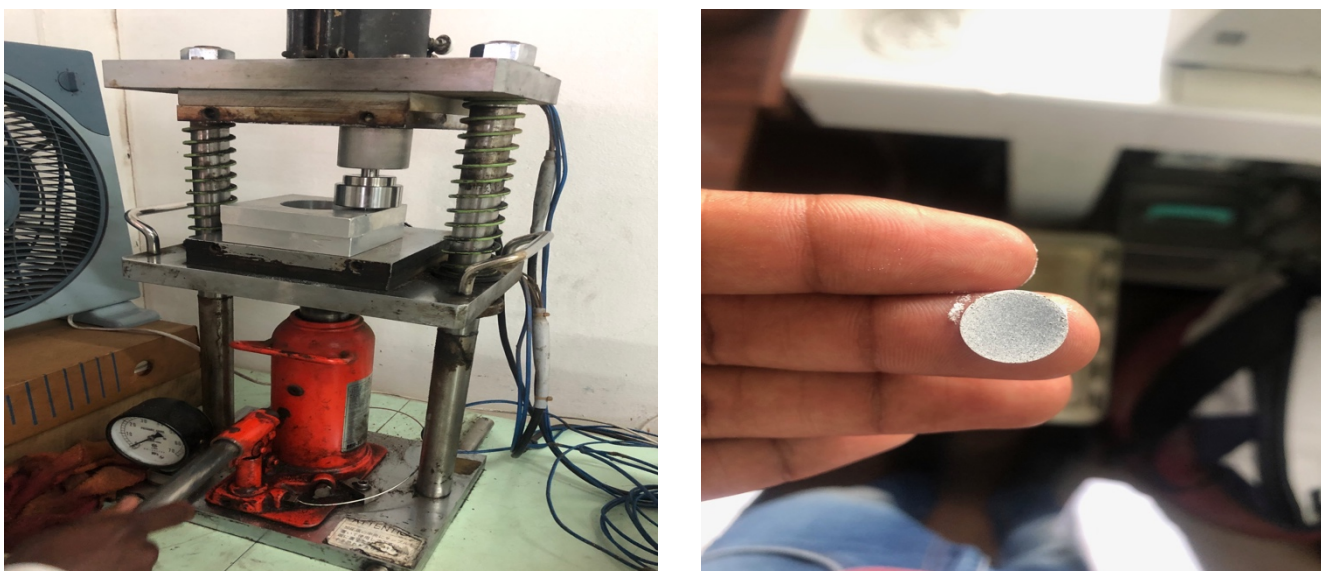


Figura 17- Prensagem das pastilhas.

De seguida a pastilha foi inserida no equipamento que fez a leitura e emitiu os resultados. Os resultados foram emitidos em formato digital pelo computador em gráficos de absorvância e comprimento de onda.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta os resultados experimentais e discussões acerca dos mesmos.

4.1. Determinação da percentagem óptima de recuperação

A determinação das condições óptimas de recuperação do Hidróxido de cálcio foi feita essencialmente comparando os resultados experimentais, isto é, a massa recuperada de hidróxido de cálcio conciliado com o tempo de solubilização e a quantidade de água empregue para a solubilização.

Tabela 2- Determinação da massa recuperada para um período de solubilização de 6 horas.

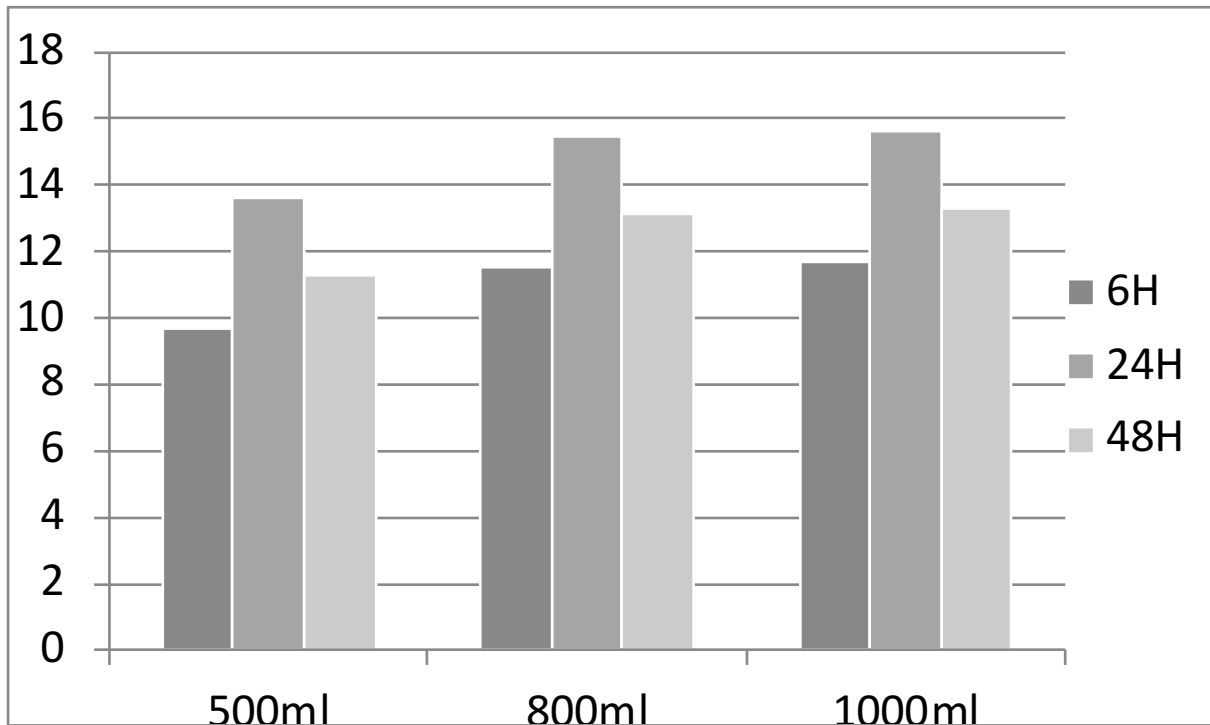
V_{Água}	Massa recuperada(g)	% recuperada
500mL	9,66	48,3
800mL	11,51	57,5
1000mL	11,68	58,5

Tabela 3- Determinação da massa recuperada para um período de solubilização de 24 horas.

V_{Água}	Massa recuperada(g)	% recuperada
500mL	13,64	68,2
800mL	15,47	77,4
1000mL	15,64	78,2

Tabela 4- Determinação da massa recuperada para um período de solubilização de 48 horas.

V_{Água}	Massa recuperada(g)	% recuperada
500mL	11,29	56,4
800mL	13,13	65,7
1000mL	13,30	67,0



Analisando os dados obtidos nas tabelas 2, 3 e 4, nota-se uma maior recuperação da massa quando se emprega uma quantidade de água de 1000mL por um período de solubilização de 24 horas a temperatura ambiente.

Quando se deixava solubilizar por um período de 48 horas, observava-se uma massa no fundo do copo com uma coloração amarelada que aderiu ao copo, que reduziu a massa recuperada. O hidróxido de cálcio é pouco solúvel em água, apresentando uma solubilidade de cerca de 1.73 g/L (20 °C), sendo que a sua solubilidade em água aumenta com a diminuição da temperatura. Sendo assim, a parte que se dissolve é chamada de “limewater”, e o remanescente em forma de suspensão tem o nome de “milk of lime”. Contudo, a solubilização dos resíduos é feita com o intuito de promover a desagregação de partículas de hidróxido de cálcio e as impurezas com recurso a uma agitação de 900rpm para facilitar a separação através da crivagem.

Durante o processo de solubilização e agitação, a barra magnética usada era coberta de partículas pretas, o que indicava a posterior presença de impurezas de

compostos metálicos paramagnéticos como mostra a figura 18, o que indicava preliminarmente a presença de impurezas de ferro e alumínio.

Embora a solubilização seja limitada, comparadas as amostras depois da separação e os seus resíduos, notava-se muita diferença em termos de coloração e a olho nú se verifica partículas pretas no resíduo.

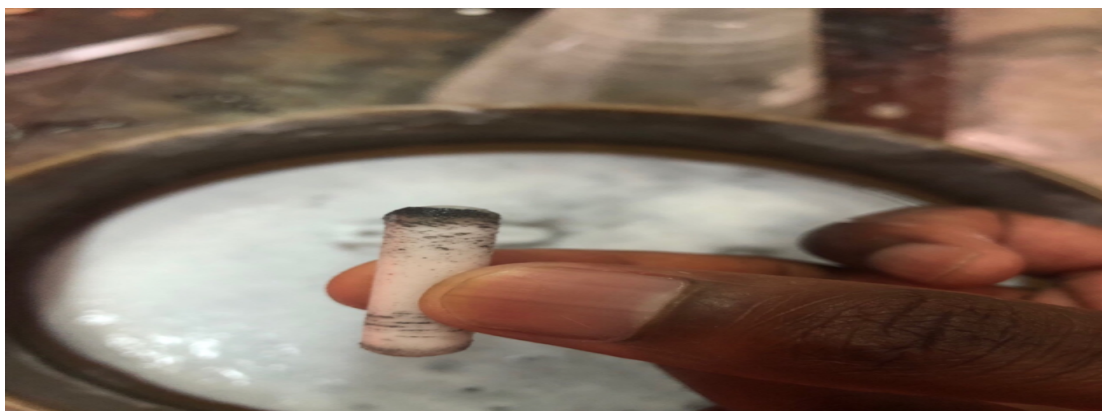


Figura 18- Impurezas Paramagnéticas.

4.2. Teste de pH

O valor do pH do hidróxido de cálcio purificado, se revelou altamente alcalino com o valor de 12.8 a temperatura de 29.2 °C, o que converge a literatura que aponta para um pH de 12.8 para a tempera de 25 °C.



Figura 19- Equipamento usado para medição do pH.

4.3. Análise qualitativa (FT-IR)

As amostras submetidas ao teste de FT-IR foram a que mostrou maior percentagem de recuperação de hidróxido de cálcio (78%, com período de solubilização de 24 horas em 1000mL de água), e a amostra dos resíduos antes de serem submetidos ao processo de purificação.

O espectro infra-vermelho revela um primeiro pico de baixa ou fraca a intensidade ou absorção na região de comprimento de onda entre 3750 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} , devido à presença do grupo hidroxila, portlandita

O segundo pico, que é o mais intenso, se encontra nas regiões 870 cm^{-1} e entre 1400 a 1300 cm^{-1} , oque é devido à presença de calcita (carbonato de cálcio).

Da comparação das absorvância ou intensidade dos picos nas duas amostras, observa-se um aumento de intensidade, isto é, enquanto para a amostra antes da purificação a intensidade máxima era de 2,12 unidades de absorvância, para a amostra depois da purificação era de cerca de 3.26 em unidades de absorvância, indicando uma maior concentração de hidróxido de cálcio depois da purificação como indicam as figuras 20 e 21.

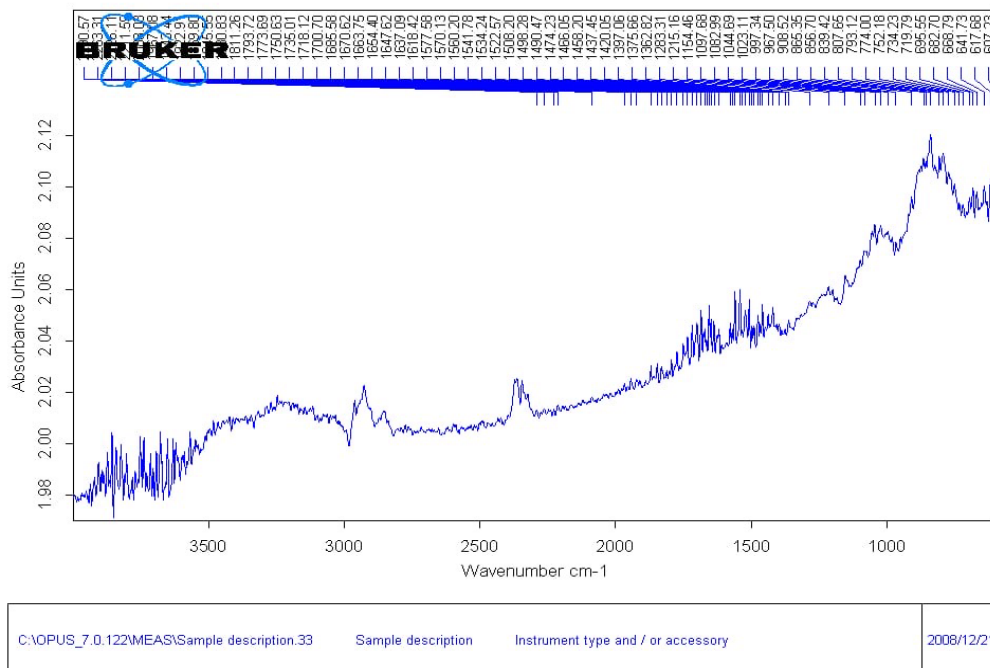


Figura 20- Espectrometria Infravermelho por transformada de Fourier dos resíduos antes da purificação.

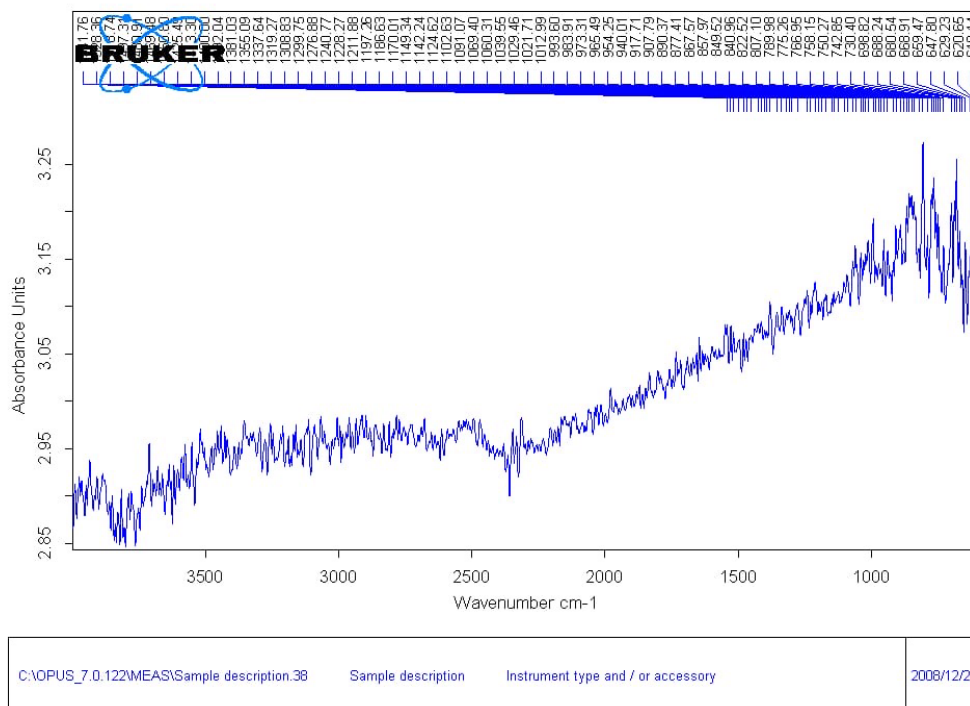


Figura 21- Espectrometria Infravermelho por transformada de Fourier dos resíduos depois da purificação.

Um fator que influencia a absorvância de uma amostra é a concentração. A expectativa seria que, à medida que a concentração aumentasse, mais radiação fosse absorvida e a absorvância aumentasse. Portanto, a absorvância é diretamente proporcional à concentração. Um segundo factor é o comprimento do onda. Quanto maior o comprimento de onda mais moléculas existem no caminho do feixe de radiação, portanto, a absorvância aumenta. Portanto, o comprimento do caminho é diretamente proporcional à concentração.

Os picos observados nas análises de FT-IR se adequam com os dados da teoria. E o aumento nas absorvâncias máximas dos picos comparando a amostra antes da purificação e depois da purificação demonstram uma maior concentração do produto desejado (Hidróxido de cálcio), dado que a absorvância é proporcional à concentração.

4.4. Análise quantitativa (XRF)

A amostra depois da purificação foi submetida a testes de XRF no departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane, a amostra mostrou uma concentração de 98% de Cálcio, visto que a análise realizada não processa as concentrações de oxigênio, hidrogênio, carbono, alumínio, magnésio, elementos de baixa massa (leves), e outros elementos orgânicos dados que estes elementos têm fótons de Fluorescência muito baixos em energia para serem transmitidos por ar.

As impurezas apresentaram um grau de eliminação, nomeadamente, o silício em cerca de 46%, o ferro em 53%, o zinco em 74%.

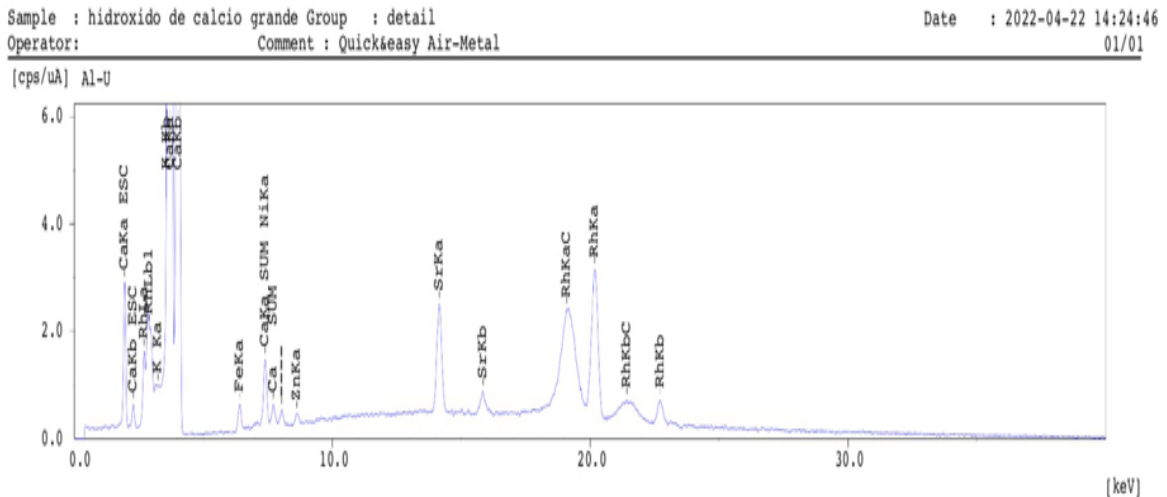


Figura 22– Espectro XRF da amostra depois da purificação

Quantitative Result

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)
Ca	972242.4 ppm	[3377.33]	Quan-FP	CaKa	264.9610
Si	17066.98 ppm	[3106.46]	Quan-FP	SiKa	0.2249
K	3895.882 ppm	[427.236]	Quan-FP	K Ka	3.5836
Fe	2607.576 ppm	[102.833]	Quan-FP	FeKa	2.0210
Cu	1655.135 ppm	[224.778]	Quan-FP	CuKa	5.5028
Sr	1350.836 ppm	[92.757]	Quan-FP	SrKa	15.3505
Zn	932.854 ppm	[39.405]	Quan-FP	ZnKa	0.2008
S	148.343 ppm	[441.832]	Quan-FP	S Ka	0.0174
Plastic	0.010 %	[-----]	Balance	-----	-----

Figura 23– Concentração da amostra antes da purificação

Quantitative Result					
Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)
Ca	983783.3 ppm	[2941.06]	Quan-FP	CaKa	446.3140
Si	9063.775 ppm	[2226.34]	Quan-FP	SiKa	0.1988
K	4099.491 ppm	[152.263]	Quan-FP	K Ka	6.4190
Sr	1229.323 ppm	[28.340]	Quan-FP	SrKa	23.1097
Fe	1209.185 ppm	[45.656]	Quan-FP	FeKa	1.5388
Ni	375.463 ppm	[103.481]	Quan-FP	NiKa	1.7790
Zn	239.498 ppm	[11.201]	Quan-FP	ZnKa	0.0848

Figura 24- Concentração da amostra após a purificação

Embora os resultados XRF mostrem apenas concentrações elementares e não molecular, é possível, com o auxílio da análise qualitativa de FT-IR abordada no ponto anterior, entender a combinação dos elementos presentes na amostra. Como abordado anteriormente o cálcio se encontra na forma combinada de CaCO_3 e Ca(OH)_2 .

A partir da comparação das análises antes e depois da purificação observa-se que o método empregue tem suas limitações na eliminação de impurezas, a pesar de reduzir a concentração de impurezas como compostos de ferro, silicatos e outros metais. Recentes estudos têm vindo a abordar o uso de hidrociclones combinado com métodos físicos de separação como os descritos no presente trabalho para obter hidróxido de cálcio mais puro.

As limitações deste procedimento para purificação de hidróxido de cálcio proveniente da produção de acetileno pode se dever por parte, da granulometria dos constituintes do resíduo, e por outra as características das fases das impurezas, bem como o estado de existência das mesmas.

Com os resultados da análise de por XRF é possível verificar que o cálcio tem uma alta concentração, daí, o uso deste resíduo de hidróxido de cálcio poder ser empregue nas mais diversas indústrias como, de produção de tintas, na neutralização de emissões gasosas e na produção de materiais de construção.

A alta concentração de cálcio e as baixas concentrações de metais pesados também indica um grande potencial do uso do resíduo de hidróxido de cálcio no

tratamento de resíduos indústrias como o caso da lama vermelha decorrente de produção de alumina, e o tratamento de águas de esgotos, contribuindo para redução de patógenos, incremento do pH, entre outros.

4.5. Teste de solubilidade

Para este teste foram usados para testar a solubilidade a água, álcool e ácido, e os resultados seguintes ilustrados na tabela 5.

Tabela 5- Resultados do teste de Solubilidade.

Solubilidade	Hidróxido de Cálcio Purificado	Literatura
Água	Ligeiramente solúvel	Ligeiramente solúvel
Álcool (Álcool Etílico)	Insolúvel	Insolúvel
Ácido (Acido Hidroclórico 32%)	Completamente solúvel	Completamente solúvel

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. Conclusões

Durante a realização das actividades que culminaram com o presente trabalho, foi possível aprofundar diversos aspectos no que concerne ao reaproveitamento de resíduos ricos em cal provenientes do processo de produção de Acetileno na Mogás, que tem como etapas principais, a dissolução em água, crivagem, e evaporação.

O período óptimo para a dissolução se revelou de cerca de 24 horas, com um rendimento ou percentagem de recuperação de cerca de 78,2%. Dado que a substância não é muito solúvel em água, e o uso de agitadores magnéticos podem acelerar a dissolução promovendo desagregação das partículas de hidróxido de cálcio e impurezas. Este período torna-se aceitável quando se compara ao benefício económico e ambiental que o tratamento e reaproveitamento destes resíduos podem trazer.

Os testes FT-IR revelaram a presença de hidróxido de cálcio que, por conseguinte, teve maiores concentrações depois da purificação, preliminarmente indicando que o processo da purificação removeu impurezas.

Com a análise de XRF foi verificado que o cálcio está presente na amostra em altas concentrações como seria de esperar numa amostra de resíduos de hidróxido de cálcio. Também com recurso a análise se pode verificar a existência de algumas impurezas de compostos de silício, óxido de ferro, potássio, estrôncio, níquel e zinco em baixas concentrações, criando um enorme potencial de uso destes resíduos para a fins industriais adequados.

O método descrito neste trabalho embora de baixo custo, por si só, apresenta limitações na remoção de impurezas presentes nos resíduos de hidróxido de cálcio.

5.2. Recomendações

- Realização de estudos para determinar a distribuição granulométrica das impurezas presentes nos resíduos de cal, as características e natureza dessas impurezas;
- Conduzir um estudo de custo-benefício do processo;
- Dado que algumas impurezas presentes são paramagnéticas, realizar um estudo com vista a analisar a eficiência de uso da separação magnética como método principal de tratamento dos resíduos e/ou, como método complementar;
- A realização de testes complementares como o DRX, de modo a auferir a composição molecular;
- Desenvolvimento de mais estudos com vista a um uso mais acentuado deste resíduo, dado que grande parte do mesmo ainda é descartado no solo.
- Incorporar ao processo de purificação, o uso de ciclones com vista a uma maior remoção de impurezas.

6. BIBLIOGRAFIA

Bernhard Langhammer. (2000). Calcium Carbide, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

BOCK, A. L. (2012). Efeitos da incorporação de cal hidratada em concretos asfálticos elaborados com ligante convencional e modificado. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, RS.

Bogner JM, Diaz C, Faaij A. (2002). Resources conversion and recycling. Waste management and research series.

Cheng, J., Zhou, J., Liu, J., Cao, X., Cen, K. (2009). Physicochemical characterizations and desulphurization properties in coal combustion of three calcium and sodium industrial wastes.

Chukwudebelu, J.A; et al. (2013). Recovery of pure slaked lime from carbide sludge: Case study of Lagos state, Nigeria.

Estrela, C. (1994). Análise química de pastas de hidróxido de cálcio, frente a liberação de íões cálcio, de íões hidroxila e formação de carbonato de cálcio na presença de tecido conjuntivo de cão. Doctoral Thesis, São Paulo.

Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). Chemistry of the Elements (2nd ed.).

HALLIDAY, D.; RESNICK R.; WALKER J. (2006) Fundamentos de Física vol.2: Gravitação, Ondas e Termodinâmica. 7a Edição. Rio de Janeiro: Ed. LTC.

Hang Yang, Jianwei Cao, et al. (2014). Discovery of impurities existing state in carbide slag by chemical dissociation.

HORINO Y., MOKUNO Y., NARUSAWA T., KUWABARA S., SHIBATA S., SOEJIMA H. (2003). Development of a wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer using a multi-capillary X-ray lens for X-ray detection. Advances in X-Ray Analysis, v.46, p.346-351.

JANSSENS, K.; van GRIEKEN, R. (2004). Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials. 1st Ed. Amsterdam: Ed. Elsevier.

Khoury, Asfora. (2010). Fluorescência de Raios X por dispersão de energia aplicada a caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco.

KNOLL, G. F. (2000). Radiation Detection and Measurement. 3th Ed. New York: Ed. John Wiley & Sons.

M. Garside. (2022). Production of lime worldwide 2010-2021.

Mohammadi Z, Dummer PM (2007). Properties and applications of calcium hydroxide in endodontics and dental traumatology. Department of Endodontics, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran Endodontology Research Group, School of Dentistry, Cardiff: University, Cardiff, UK.

Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemical Compounds. McGraw-Hill.

Ramasamy, P., Periathamby, A., Ibbrahim, S., (2002). Carbide sludge management in acetylene plants by using vacuum filtration. Waste Manag. 20, 536.

R.C. Ropp, (2013). Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds.

SALA, O. (2008). Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. 2a ed. Ed UNESP. São Paulo. Brasil.

SETTLE F. A. (1997). Handobook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice Hall. New Jersey. USA.

SODRÉ, U. (2003). Transformada de Fourier. Material Complementar. Curso de Ciência da Computação.

STUART, B. (2004). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. West Sussex. England.

Tub, P., Caulk, T.A. (2001). Calcium Hydroxide. Material Safety Data Sheet (MSDS), Praxair. Wang, H., Tong, J., Sheng, L., 2007a. Resource utilization routes for carbide slag. Chem. Prod. Technol. 14, 47–51.

Ya Li Wang, S. Dong, L. Liu. (2013). Using Calcium Carbide Slag as One of Calcium Containing Raw Materials to Produce Cement Clinker.

ANEXOS



Figura A1 – Impurezas retidas no crivo.



Figura A2 – Equipamento para realização do teste de FT-IR

Measurement Condition

Instrument: EDX-7000 Atmosphere: Air Collimator: 10(mm)

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)	DT(%)
Al-U	Rh 50	23-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 20	31
Na-Sc	Rh 15	144-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 20	29
Rh-Cd	Rh 50	998-Auto #1		0 - 40	19.50-23.50	Live- 60	11
Zn-As,Pb	Rh 50	368-Auto #4		0 - 40	8.50-13.00	Live- 60	30
Cr-Fe	Rh 50	37-Auto #3		0 - 40	5.20- 6.60	Live- 60	30
S-K	Rh 15	276-Auto #2		0 - 20	2.10- 3.40	Live- 60	30

Qualitative Result

Element: Ca, Rh, K, Fe, Cu, Zn, Sr, Si, S, Ar, I, Ba, Pr, Ni

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int.(cps/uA)	
Al-U	CaKaESC	1.96	7.9235	
	CaKbESC	2.28	1.1449	
	RhLa	2.70	6.9982	
	----	2.94	8.2011	
	K Ka	3.24	3.5836	qf
	K Kb	3.58	0.5017	
	CaKa	3.70	832.4841	
	CaKb	4.02	123.2301	
	FeKa	6.42	4.8788	
	CaKaSUM	7.40	2.5030	
	Ca SUM	7.80	3.5175	
	CuKa	8.02	5.5028	QF
	ZnKa	8.64	4.7333	
	SrKa	14.16	15.3505	QF
Na-Sc	RhKaC	19.06	93.3305	
	RhKa	20.22	28.7547	
	RhKbC	21.36	15.0524	
	RhKb	22.74	5.6761	
	SiKa	1.74	0.2249	QF
	CaKaESC	1.94	2.3579	
	CaKbESC	2.27	0.4103	
	S Ka	2.27	0.0174	QF
	RhLa	2.70	3.4682	
	RhLb1	2.84	3.5213	
	ArKa	2.96	3.5266	
	ArKb	3.19	0.5095	
	CaKa	3.70	264.9610	QF
	CaKb	4.02	37.0945	
FeKa	6.41	0.9326		
CaKaSUM	7.41	1.8105		
Zn-As,Pb	CuKa	8.06	0.0465	
	ZnKa	8.64	0.2008	QF
	ZnKb	9.58	0.0321	
Cr-Fe	FeKa	6.40	2.0210	QF
S-K	CaKbESC	2.28	0.1627	
	ArKa	2.96	0.7204	QF
	ArKb	3.19	0.0830	
	CaKa	3.70	136.2276	

PrintNextPage

Figura A3 – Resultado do XRF antes da purificação

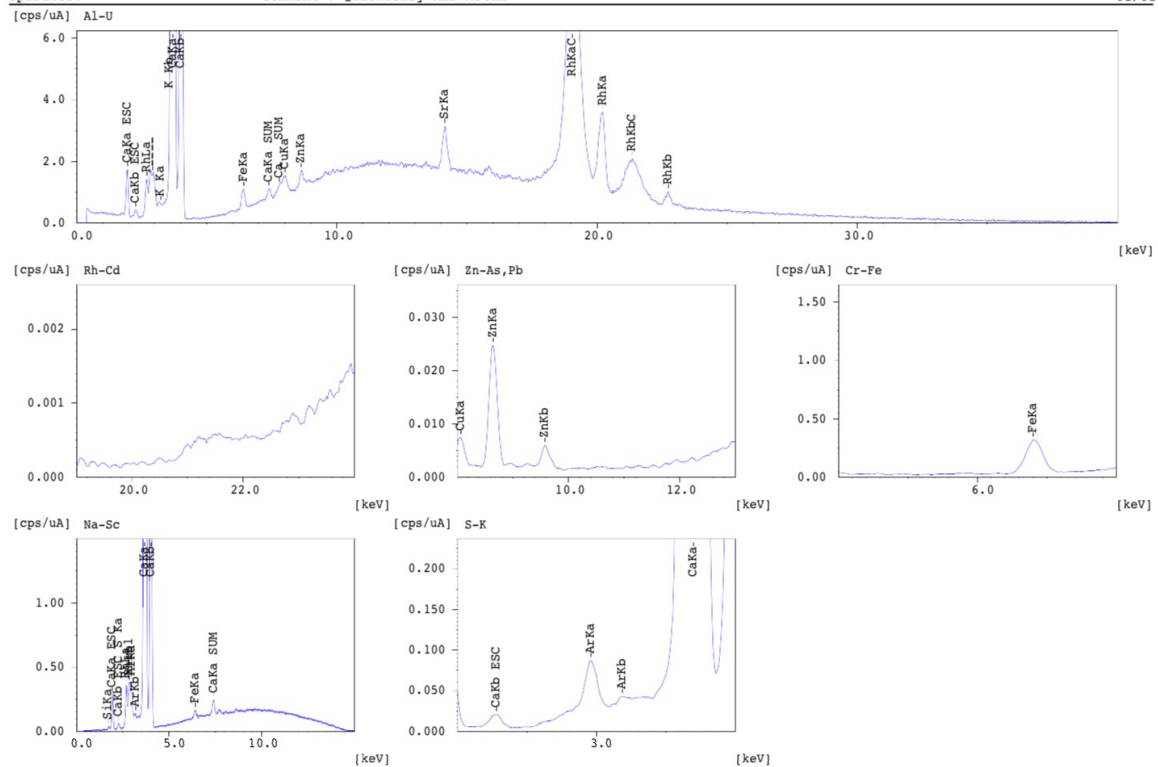


Figura A4 – Resultado do XRF antes da purificação.

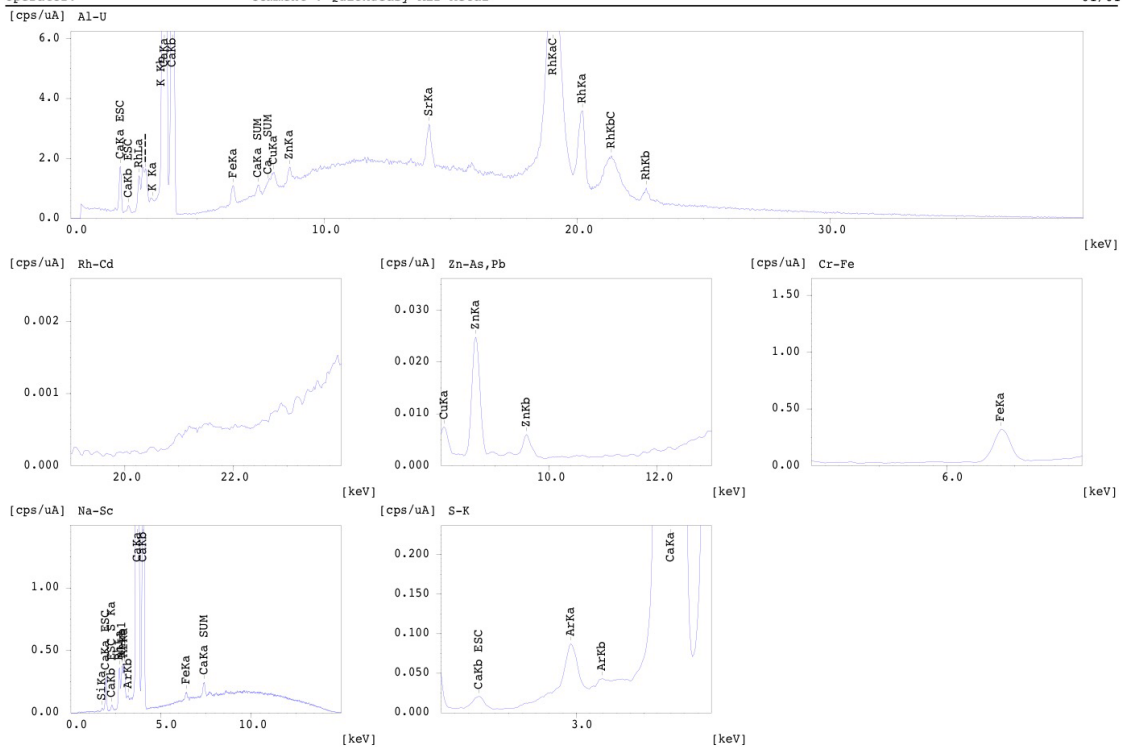


Figura A5 – Resultado do XRF após a purificação.

|