

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)

**CARACTERIZAÇÃO, PROCESSAMENTO E APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DE
UM LODO GRAFÍTICO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
FORJARIA**

Renan Fernando Tresoldi Thiesen

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre, outubro de 2018.

Renan Fernando Tresoldi Thiesen

**CARACTERIZAÇÃO, PROCESSAMENTO E APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DE
UM LODO GRAFÍTICO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
FORJARIA**

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Escola de Engenharia da UFRGS, vinculado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Ivo André Homrich Schneider

Porto Alegre, outubro de 2018.

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, à minha família, Edson, Marcia e Ramon, pelo apoio, encorajamento e compreensão durante essa etapa da minha vida. Vocês foram fundamentais para a realização desse trabalho.

Agradeço, em especial, à minha namorada Luísa por todo amor, compreensão, incentivo e apoio incondicional durante a execução desse trabalho.

Agradeço ao professor Ivo Schneider pela orientação, confiança e dedicação durante não apenas o mestrado, mas também toda a minha graduação.

Agradeço a todos colegas do LTM, em particular aos alunos de iniciação científica Carolina Marques Rodrigues e Rodrigo Biz, por todo o apoio na execução desse trabalho, e à doutora Viviana Nedel Reckziegel, pela parceria e pela oportunidade de dar continuidade à pesquisa do meu trabalho de conclusão de curso junto à GKN.

Agradeço aos membros da banca que dedicaram seu tempo para avaliar o meu trabalho.

Agradeço a Bruno Deves Flores e demais colegas do Lasid pelo fornecimento das amostras de combustíveis sólidos e auxílio na execução das análises de termogravimetria.

Agradeço à professora Naira Maria Balzaretto, do Instituto de Física da UFRGS, pela disponibilidade, diligência e auxílio durante a realização desse trabalho.

Agradeço aos amigos e sempre presentes colegas de pós-graduação, Jéssica Weiler e Marcio Nicknig pelo incentivo, amizade, contribuições à minha pesquisa e caronas até o RU. Agradeço também ao novo colega Vitor Almeida pelo auxílio na aquisição da prensa.

Agradeço aos amigos Pedro Ivo Villetti e Augusto Capum pelas risadas, conversas instigantes e momentos de alegria vividos durante essa nossa jornada na pós-graduação.

Agradeço ao amigo Maurício Melati pela parceria, pelos acampamentos, trilhas e indiadas em geral, que proporcionam um vislumbre de aventura e espantam o marasmo do cotidiano.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro e à GKN pelo financiamento do projeto e fornecimento de amostras.

Agradeço a todos que, de uma forma ou outra, me ajudaram a chegar até aqui e que eu possa ter esquecido de mencionar.

RESUMO

O forjamento é uma operação de transformação do aço na qual ele é processado em prensas sob elevadas temperaturas, com o objetivo de se conferir ao aço a forma e estrutura desejadas. Para que o processo opere adequadamente, é necessário o uso de um lubrificante. Os lubrificantes empregados nesse processo são, em sua maioria, compostos por uma emulsão de grafite em óleo ou água. Após o processo, o lubrificante é eliminado, gerando um efluente composto predominantemente por partículas de grafite em suspensão e cujo tratamento gera um lodo rico em grafite. Em uma forjaria do estado do Rio Grande do Sul, substituiu-se o lubrificante grafitico à base de óleo por um similar à base de água, o que alterou as características do efluente e do lodo associado ao seu tratamento. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o lodo gerado pelo tratamento do efluente grafitico. A distribuição granulométrica das partículas que compõem o lodo foi determinada por análise de difração de raios laser realizada em amostras de efluente bruto. Amostras do lodo grafitico foram coletadas após desidratação em filtro prensa e submetidas às seguintes análises: difratometria de raios X, análise imediata, poder calorífico, análise elementar, densidade, área superficial, análise termogravimétrica e ensaios de solubilização e lixiviação, conforme NBR 10004. Amostras de carvão vegetal, carvão mineral brasileiro, coque de petróleo e antracito também passaram por análise imediata, elementar e termogravimétrica, para fins de comparação. Foram realizados ensaios simulando uma etapa adicional de secagem em leitos, bem como ensaios de compactação do lodo com diferentes níveis de umidade. O lodo grafitico *in natura* (logo após filtro prensa) apresentou umidade média de 51,44% e densidade aparente igual 1,31 g/cm³. Após secagem e cominuição, a densidade real medida via picnometria foi de 0,41 g/cm³. O lodo grafitico apresentou os seguintes valores médios: poder calorífico superior de 24,9 MJ/kg, teor de carbono fixo de 61,71%, matéria volátil de 19,55% e teor de cinzas de 18,74% (valores em base seca). A fase cristalina do lodo é composta majoritariamente por grafite, associado a óxidos de ferro e silício. Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio no lodo são, respectivamente, 73,24%, 1,61%, 0,32%, 0,50% e 6,67%. Os elementos metálicos predominantes são ferro e alumínio, com concentrações de 4,7 e 0,9%. O diâmetro médio das partículas de lodo é de 7,1 µm e sua morfologia se assemelha a de partículas de grafite em floco. A desidratação em leito de secagem possibilitou uma diminuição média de 49% na massa de lodo, em um período de 6 a 10 dias. A compactação do lodo a 60 MPa promoveu uma redução média de 342% no volume do lodo. Os resultados mostram que essas etapas adicionais de processamento do lodo podem diminuir consideravelmente os custos associados ao seu transporte e disposição. A caracterização do lodo comprovou que ele é predominantemente composto por partículas de grafite e tem bom potencial para recuperação energética.

Palavras-chave: grafite, lodo, forjaria, aproveitamento energético, resíduos sólidos.

ABSTRACT

Forging is a steel transformation operation in which it is processed in presses under high temperatures, in order to give the steel the desired shape and structure. For the process to run properly, the use of a lubricant is necessary. The lubricants used in this process are mostly composed of an emulsion of graphite in oil or water. After the process, the lubricant is eliminated, generating an effluent composed predominantly of graphite particles in suspension and whose treatment generates a graphite-rich sludge. In a forging in the state of Rio Grande do Sul, the oil-based graphite lubricant was replaced by a water-based lubricant, which altered the characteristics of the effluent and of the sludge associated with its treatment. In this context, the objective of this work was to study the sludge generated by the treatment of the graphitic effluent. The granulometric distribution of the particles that compose the sludge was determined by laser diffraction analysis performed in samples of the raw effluent. Samples of the graphitic sludge were collected after dehydration in a filter press and subjected to the following analyzes: X-ray diffractometry, proximate analysis, calorific value, elemental analysis, specific gravity, surface area, thermogravimetric analysis and solubilization and leaching tests, according to NBR 10004. Samples of charcoal, Brazilian coal, petroleum coke and anthracite also underwent proximate, elemental and thermogravimetric analysis for comparison purposes. Tests were performed simulating an additional stage of dehydration in drying beds, as well as tests of compaction of the sludge with different levels of water content. Graphitic sludge straight from filter press had an average water content of 51,44% and an apparent density of 1,31 g/cm³. After drying and comminution, the real density measured via pycnometry was 0,41 g/cm³. The graphitic sludge had the following average values: a higher calorific value of 24,9 MJ/kg, fixed carbon content of 61,71%, volatile matter of 19,55% and ash content of 18,74% (values on dry basis). The crystalline phase of the sludge is composed mainly of graphite, associated with oxides of iron and silicon. The carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen contents in the sludge are, respectively, 73,24%, 1,61%, 0,32%, 0,50% and 6,67%. The predominant metallic elements are iron and aluminum, with concentrations of 4,7 and 0,9%. The mean diameter of the sludge particles is 7,1 μm and their morphology resembles that of flake graphite particles. Drying bed dewatering allowed an average decrease of 49% in the sludge mass over a period of 6 to 10 days. Sludge compaction at 60 MPa promoted an average reduction of 342% in sludge volume. The results show that these additional sludge processing steps can greatly reduce the costs associated with the sludge transport and disposal. The characterization of the sludge proved that it is predominantly composed of graphite particles and that it has good potential for energy recovery.

Key-words: graphite, sludge, forging, energy recover, solid waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de peças forjadas.....	16
Figura 2. Exemplos de peças forjadas pela empresa em Charqueadas.....	19
Figura 3. Utilização de lubrificante na prensa e efluente resultante.....	19
Figura 4. Representações esquemáticas do tratamento dos efluentes oleoso e aquoso.....	21
Figura 5. Centrífuga horizontal convencional para o desaguamento de lodos.....	25
Figura 6. Configuração típica de um filtro de tambor rotativo a vácuo.....	26
Figura 7. Representação esquemática de uma prensa desaguadora de lodo.....	27
Figura 8. Filtro prensa de placas.....	29
Figura 9. Corte longitudinal mostrando os principais elementos de um leito de drenagem convencional.....	30
Figura 10. Esquema de uma lagoa de secagem de lodo.....	31
Figura 11. Secador com parafuso oco (hollow-flight dryer).....	33
Figura 12. Distribuição dos elétrons dentro dos orbitais s e p da camada de valência do carbono em estado fundamental e excitado.....	44
Figura 13. Processo de formação de orbitais sp^3 idênticos a partir da hibridização do orbital s com os três orbitais p	45
Figura 14. Processo de formação de orbitais sp^2 a partir da hibridização do orbital s com dois dos orbitais p disponíveis.....	46
Figura 15. Ligações formadas pelos orbitais sp^2 e p em uma molécula de eteno.....	46
Figura 16. Processo de formação de orbitais sp a partir da hibridização do orbital s com um orbital p	47
Figura 17. Representação esquemática tridimensional da estrutura da grafite.....	49
Figura 18. Representação esquemática do arranjo das camadas de grafeno na forma hexagonal e na forma romboédrica da grafite.....	49
Figura 19. O grafeno é a forma “mãe” de certos alótropos do carbono. Ele pode ser embrulhado na forma de uma bucky-bola, enrolado na forma de um nanotubos ou empilhado na forma de grafite.....	52
Figura 20. Os alótropos do carbono.....	54
Figura 21. Simulação de duas superfícies atômicas de grafite em contato comensurável e incomensurável.....	56
Figura 22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de grafite em floco, amorfa e de veio.....	58

Figura 23. Etapas da pesquisa.....	60
Figura 24. Remoção da torta de lodo filtrada das placas do filtro prensa da empresa e aspecto do lodo de forjaria após processamento em filtro prensa.....	61
Figura 25. Cilindro de lodo compactado a 60 MPa utilizado na análise de EDS.....	67
Figura 26. Equipamentos utilizados nos ensaios de compactação.....	70
Figura 27. Difratoograma mostrando as principais fases cristalinas detectadas na amostra de lodo A1.....	73
Figura 28. Difratoograma mostrando as principais fases cristalinas detectadas na amostra de lodo A2.....	74
Figura 29. Difratoograma mostrando as principais fases cristalinas detectadas na amostra de lodo A3.....	75
Figura 30. Difratoograma mostrando as fases cristalinas detectadas na amostra de lubrificante....	75
Figura 31. Análise termogravimétrica das amostras de lodo grafitico A2, A4 e A6.....	80
Figura 32. Análise termogravimétrica da amostra de carvão vegetal.....	80
Figura 33. Análise termogravimétrica da amostra de carvão mineral brasileiro.....	81
Figura 34. Análise termogravimétrica da amostra de antracito.....	81
Figura 35. Análise termogravimétrica da amostra de coque de petróleo.....	82
Figura 36. Representação esquemática dos principais elementos constituintes da amostra de lodo grafitico A7.....	85
Figura 37. Representação esquemática dos principais elementos constituintes da amostra de lodo grafitico A8.....	85
Figura 38. Imagens de MEV do lodo grafitico em diferentes níveis de magnificação.....	87
Figura 39. Imagem da superfície de um cilindro de lodo compactado, gerada por MEV-EDS....	88
Figura 40. Representação esquemática da conversão de materiais carbonosos em grafite durante o tratamento térmico.....	90
Figura 41. Bandeja de lodo no início do ensaio de secagem de lodo simulando leito de secagem; bandeja de lodo ao fim do período de secagem de 15 dias; bandeja de lodo na área externa do LTM, durante o período de secagem.....	92
Figura 42. Variação do teor de umidade do lodo durante o período do primeiro ensaio de secagem.....	93
Figura 43. Variação do teor de umidade do lodo durante o período do segundo ensaio de secagem.....	95
Figura 44. Variação da densidade do lodo de acordo com a pressão de compactação aplicada; o teor de umidade de cada amostra é informado junto a respectiva curva.....	98

Figura 45. Cilindros gerados com a prensagem do lodo seco e destorroado nas pressões de compactação de 20 a 100 MPa.....98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características gerais de lubrificantes empregados no processo de forjamento.....	18
Tabela 2. Conteúdo médio de carbono dos principais reservatórios do planeta.....	43
Tabela 3. Equipamentos que foram empregados no presente estudo.....	62
Tabela 4. Informações de interesse quanto à geração e características do lodo <i>in natura</i>	72
Tabela 5. Distribuição granulométrica das partículas constituintes do lodo.....	73
Tabela 6. Fases cristalinas identificadas e aproximação semiquantitativa para a amostra A1.....	74
Tabela 7. Fases cristalinas identificadas e aproximação semiquantitativa para a amostra A2.....	74
Tabela 8. Fases cristalinas identificadas e aproximação semiquantitativa para a amostra A3.....	75
Tabela 9. Fases cristalinas identificadas e aproximação semiquantitativa para a amostra de lubrificante.....	76
Tabela 10. Resultados da análise imediata de oito amostras do lodo.....	77
Tabela 11. Resultados da análise imediata de combustíveis sólidos tradicionais e valor médio do lodo grafitico.....	77
Tabela 12. Concentrações dos elementos C, H, N, S e O no lodo e em amostras de combustíveis tradicionais.	78
Tabela 13. Concentrações dos elementos C, H, N, S e O nos combustíveis sólidos tradicionais e valor médio do lodo grafitico.....	78
Tabela 14. Caracterização química elementar de duas amostras de lodo grafitico de forjaria.....	84
Tabela 15. Composição elementar qualitativa das regiões da superfície de lodo mostradas na Figura 39.....	88
Tabela 16. Médias diárias das variáveis meteorológicas durante o período de realização do primeiro ensaio de secagem.....	94
Tabela 17. Médias diárias das variáveis meteorológicas durante o período de realização do segundo ensaio de secagem.....	95
Tabela 18. Densidades calculadas a partir do diâmetro, altura e massa dos cilindros de lodo gerados para as diferentes pressões de compactação.....	97

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. Processo de forjamento, geração e tratamento de efluente grafítico de forjaria	16
3.2. Processamento de lodos	21
3.3. Processos para desaguamento de lodo	24
3.4. Gestão do lodo	33
3.5. Carbono	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1. Amostras	60
4.2. Equipamentos	61
4.3. Métodos de Análises	62
4.4. Ensaios de secagem a céu aberto	68
4.5. Ensaios de compactação	69
4.6. Análise estatísticas dos dados	71
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1. Caracterização do lodo	72
5.2. Ensaios de desidratação adicional do lodo após filtro prensa	91
5.3. Ensaios de compactação do lodo	96
6. CONCLUSÕES	101
7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	103
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
ANEXO A	117
ANEXO B	123

1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais possuem elevado potencial poluidor, gerando grandes quantidades de efluentes líquidos, emissões gasosas e resíduos sólidos das mais diversas composições. Resíduos sólidos, em particular, precisam ser gerenciados adequadamente, de modo a reduzir os impactos ambientais associados a eles e evitar que gerem danos à saúde pública.

Indústrias de base como as do setor metalúrgico apresentam considerável potencial poluidor (Escande *et al.*, 2015). Dentro da gama de atividades realizadas em indústrias desse setor, destaca-se o forjamento, onde o aço é processado em prensas a altas temperaturas, com o objetivo de conformá-lo no formato desejado. Durante o forjamento, é necessária a aplicação de um lubrificante sobre a peça, a fim de reduzir o atrito metal-metal entre peça e matriz, possibilitar a remoção da peça forjada do interior da matriz bem como arrefecer, proteger e prolongar a vida útil das matrizes (Schaeffer, 2016; Behrens *et al.*, 2015; Kalita *et al.*, 2012; Weidel, *et al.*, 2010).

Os lubrificantes mais comuns em operações de forjamento são à base de grafite, por possuírem menor custo e grande resistência às elevadas pressões e temperaturas associadas ao processo. Esses lubrificantes são, historicamente, constituídos por emulsão de grafite em base óleo e, mais recentemente, por uma suspensão de partículas de grafite em base água (Buchner *et al.*, 2008). Após alguns ciclos no processo de conformação e forjamento, esses lubrificantes são descartados e se juntam a águas de lavagem de máquinas, matrizes, pisos e demais águas residuais, gerando um efluente de considerável complexidade que requer tratamento a fim de atender os parâmetros de emissão estabelecidos pela legislação.

Em uma metalúrgica produtora de autopeças, localizada no município de Charqueadas, Rio Grande do Sul, opera uma forjaria, que durante os últimos 20 anos, empregou lubrificantes grafiticos em base óleo. O tratamento do efluente associado era complexo e demandava elevadas dosagens de reagentes de alta periculosidade, como ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio e, além disto, apresentava baixa eficiência. Ademais, o lodo gerado durante o tratamento possuía grandes quantidades de óleo, sendo classificado como um resíduo perigoso (Classe I), o que tornava o seu transporte e destinação consideravelmente onerosos.

Em 2016, os lubrificantes à base de grafite em óleo foram substituídos por similares à base de grafite em água. Essa mudança alterou significativamente a composição do efluente da

forjaria. Um estudo de caracterização e tratamento do efluente base-água realizado por Thiesen (2016) identificou um efluente com carga poluidora substancialmente menor e de tratamento mais simples e eficiente. Reckziegel (2017) avaliou os impactos da troca de lubrificante na operação da forjaria, no tratamento do efluente e no manejo do lodo. Essa avaliação revelou que o lodo gerado pelo novo tratamento não apresentava presença significativa de óleo, sendo composto majoritariamente por carbono na forma de grafite oriundo do lubrificante usado na etapa de forja. Foi sugerido então que um estudo futuro focasse de forma mais detalhada no lodo grafitico.

Dessa forma, o presente trabalho buscou avançar no sentido da caracterização desse material, estudando técnicas adicionais de processamento e explorando uma possibilidade para seu reaproveitamento, com o objetivo de se agregar valor a esse material e diminuir a quantidade resíduos sólidos destinados para aterros ou para coprocessamento.

A destinação final tradicionalmente aplicada no Brasil para resíduos sólidos é o acondicionamento em aterros. Esse método, porém, é oneroso, demandando a ocupação de grandes áreas, exigindo controle e monitoramento constantes durante anos para evitar problemas como a contaminação do solo e da água subterrânea, por exemplo. Outra técnica de destinação final é o coprocessamento de resíduos sólidos em fornos de cimenteiras, o que dispensa a ocupação de grandes áreas com aterros, bem como seu monitoramento contínuo. Essa destinação, no entanto, é restrita a locais que contam com usinas cimenteiras nas proximidades, uma vez que o custo do transporte a maiores distâncias pode ser economicamente inviável. Nesse mesmo cenário, a preocupação com as questões ambientais vem ganhando força junto à sociedade, de modo que muitas empresas têm buscado investir na melhoria de seus processos produtivos e em uma gestão mais eficiente de seus resíduos sólidos e passivos ambientais, não apenas com o objetivo de atender às demandas de órgãos reguladores, mas também de manter uma boa imagem diante da sociedade e dos consumidores.

Nesse contexto, a busca por novas opções para a destinação de resíduos sólidos industriais assume grande importância. Uma alternativa que vem sendo adotada é a queima de misturas de resíduos com combustíveis tradicionais para geração de energia, técnica denominada de co-combustão.

A mistura de resíduos com combustíveis tradicionais apresenta uma série de vantagens. Resíduos orgânicos provenientes de atividades de agricultura, silvicultura, ou oriundos da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, por exemplo, podem apresentar maior teor de

material volátil, além de possuírem uma combustão mais rápida e apresentarem temperaturas de ignição menores que as do carvão mineral (Al-Shemmeri *et al.*, 2015). Quando comparada à queima isolada de carvão, a co-combustão com resíduos pode possibilitar a redução da quantidade de emissões de compostos poluentes por unidade de energia produzida, como o SO₂, o NO_x e alguns metais pesados, desde que os resíduos sólidos selecionados para a queima apresentem baixo teor de enxofre, nitrogênio e metais. No caso da co-combustão com resíduos de origem vegetal, a emissão de gases de efeito estufa também é reduzida, uma vez que há uma relação direta entre a quantidade de CO₂ emitida para a atmosfera pela queima da biomassa vegetal e a quantidade de CO₂ capturada pela planta durante a fotossíntese (Araújo, 2008).

A co-combustão também apresenta vantagens quando comparada à geração de energia através da queima exclusiva de resíduos (mono-combustão de resíduos). A co-combustão pode ser promovida em instalações já existentes de combustão de carvão, por exemplo, não demandando a construção de usinas especializadas na queima de resíduos. As possíveis adaptações exigidas para a implementação da co-combustão de quantidades limitadas de resíduos sólidos em usinas de queima de carvão representam uma fração dos custos referentes à construção de uma usina de mono-combustão de resíduos. Outra vantagem da co-combustão quando comparada à mono-combustão é o fato de que na co-combustão os resíduos constituem um combustível auxiliar, fazendo com que o sistema seja menos vulnerável a variabilidades na composição dos resíduos sólidos, garantindo que a alimentação se mantenha contínua e, dessa maneira, assegurando a estabilidade da combustão (Abelha, 2005).

Além disso, técnicas de tratamento térmico de resíduos sólidos promovem uma redução de cerca de 90% no volume total do resíduo, dependendo do teor de cinzas do material utilizado, diminuindo a quantidade de materiais enviado para aterros (USEPA, 2016). Outra vantagem deste tipo de aproveitamento de resíduos sólidos é a ampliação e diversificação da matriz energética e o consequente aumento na segurança energética regional (Abelha, 2005).

2. OBJETIVOS

Considerando esse cenário, o presente trabalho teve como objetivo geral caracterizar um lodo grafitico gerado por uma estação de tratamento de efluentes de forjaria, avaliando o potencial desse material para geração de energia. Os objetivos específicos foram:

- a) Estudar a geração do lodo na estação de tratamento de efluentes de forjaria, determinando o volume, massa e umidade médios gerados mensalmente;
- b) Caracterizar o lodo gerado quanto aos seguintes parâmetros: distribuição do tamanho de partícula, composição da fase cristalina, microestrutura e morfologia das partículas, composição elementar e densidade;
- c) Determinar as propriedades do lodo através de análise imediata (teor de cinzas, matéria volátil, carbono fixo e umidade higroscópica) e de poder calorífico de diferentes lotes de lodo;
- d) Avaliar a eficiência de uma segunda etapa de desidratação em leito de secagem;
- e) Investigar a existência de uma pressão e de um teor de umidade ideais para a compactação do material, com o objetivo reduzir o volume final de material a ser transportado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conhecimento sobre o funcionamento de uma forjaria e a geração de efluentes líquidos e resíduos sólidos associados a esse processo são partes importantes deste trabalho. Dessa maneira, a seguir é apresentada uma revisão bibliográfica sobre tópicos como a operação de prensas, a etapa de lubrificação e a geração e tratamento de efluentes.

3.1. Processo de forjamento, geração e tratamento de efluente gráfico de forjaria

3.1.1. Processo de forjamento

O processo de forjamento é um dos métodos empregados para transformar um material no seu estado bruto (geralmente metais ou ligas metálicas) em uma peça com a forma e as propriedades mecânicas desejadas, permitindo seu uso nas mais variadas aplicações. O processo de conformação do aço é feito pelo processamento em prensas. A gama de aplicação das peças forjadas é muito vasta, abrangendo desde utensílios de uso diário a componentes sofisticados usados nas indústrias automobilística, informática, aeroespacial, entre outras (Figura 1).



Figura 1. Exemplos de peças forjadas (Fonte: www.renite.com/metal-forging-hot-forming-lubricants).

O processo de forjamento é vantajoso pois melhora a resistência do metal, direcionando os seus grãos ao longo das linhas de tensão em potencial. Apresenta, também, benefícios do ponto de vista econômico, pois nenhuma parte do metal trabalhado é desperdiçada (Hirschvogel e Dommelen, 1992). Entretanto, envolve a geração de emissões gasosas, efluentes

e resíduos diversos que apresentam riscos potenciais para a saúde dos trabalhadores e para o meio ambiente (Almeida Jr *et al.*, 2007).

3.1.2. Lubrificantes no processo de forjamento

Devido à alta pressão e temperatura envolvidas no processo de forjamento, é necessário que se usem lubrificantes que permitam a fluidez do metal de forma que ocupe perfeitamente a matriz e que proteja as peças e as matrizes de corrosão, atrito e calor em excesso. Estudos de Lenhard Jr *et al.* (2006) mostram a importância da lubrificação no processo de forjamento a quente, evitando que ocorra um aumento excessivo da temperatura, o que pode danificar o molde da prensa e/ou alterar as propriedades físicas da peça forjada.

Os lubrificantes usados em forjarias dividem-se em três grupos (Caporalli, 2003; Polozine e Schaeffer, 2005; Rosochowska *et al.*, 2003; Shenoy, 2013):

➤ Lubrificantes contendo grafite (subdivididos em base óleo e base água): são os mais comumente usados. Seu componente básico é a grafite, um mineral não metálico capaz de promover as funções requeridas de um lubrificante.

➤ Lubrificantes sintéticos: são produtos à base de sais que, por não contarem com grafite em sua formulação, são aplicados apenas no forjamento de peças de baixa complexidade e de menores dimensões. Apresentam vantagens em relação aos lubrificantes grafiticos no que se refere à limpeza de máquinas e peças e na complexidade do efluente gerado.

➤ Lubrificantes contendo dissulfeto de molibdênio, nitreto de boro, vidro e outras substâncias: são aplicados em forjados de peças de titânio e outras ligas específicas das indústrias aeroespacial, de defesa e nuclear.

No que se refere aos lubrificantes grafiticos, os fatores que determinam sua qualidade são a pureza, tamanho de partícula e a presença de aditivos. Os lubrificantes grafiticos, tanto em base óleo quanto em base água, estão entre os mais populares do mundo devido ao baixo custo (Shenoy, 2013). Em geral, sua aplicação sobre a peça é feita em “sprays” segundos antes da prensagem para sua conformação. Após alguns ciclos, o lubrificante precisa ser descartado, gerando um efluente que precisa ser tratado.

A Tabela 1 apresenta as vantagens e desvantagens associadas ao uso de cada tipo de lubrificante empregado em operações de forjaria.

Tabela 1 – Características gerais de lubrificantes empregados no processo de forjamento. Fonte: <http://forgingmagazine.com/forming/lubricant-choices-and-forging-cost>

Tipo de lubrificante	Vantagens	Desvantagens
Óleo de máquina	Mais barato	Menor vida útil da matriz Suja a matriz e a prensa Altamente poluidor
Água + serragem	Mais econômico Menos agressivo ambientalmente	Perigo de explosão devido a rápidas mudanças de fase Serve apenas para operações de forja mais simples
Molibdênio, vidro, nitreto de boro, entre outros	Aplicados na forja com ligas específicas e em indústrias de ponta	Custo elevado
Grafite em base óleo	Aumenta a vida útil da matriz Aplicável em uma vasta gama de operações de forjaria	Gera efluentes altamente poluidores e de difícil tratamento Emissão de pequena quantidade de fumaça
Grafite em base água	Aumenta a vida útil da matriz Não gera fumaça Menos agressivo ambientalmente Fácil diluição em água	Partículas de grafite podem ser emitidas, podendo danificar sistemas elétricos ou se acumular no chão de fábrica

3.1.3. Geração e tratamento de efluentes de forjaria

A empresa associada ao estudo, situada no município de Charqueadas, Rio Grande do Sul, transforma mecanicamente o aço por meio do processo de forjamento a morno. O processo é caracterizado pelo aquecimento de tarugos de aço a 900°C seguido de sua conformação mecânica no formato da matriz pré-estabelecida. A empresa possui três prensas em operação. Exemplos das peças produzidas são apresentados na Figura 2.

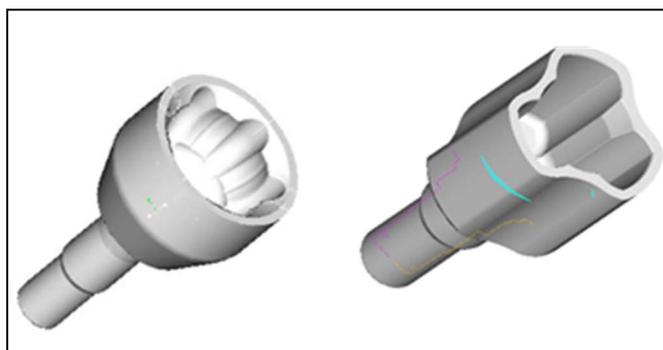


Figura 2. Exemplos de peças forjadas pela empresa em Charqueadas, componentes de eixos de veículos (Fonte: empresa fabricante).

O lubrificante é aspergido sobre as peças antes de sua moldagem, conforme descrito anteriormente. Após um determinado número de ciclos de aplicação, o lubrificante é descartado e se mistura com águas de lavagem de prensas, matrizes, peças e pisos da forjaria, seguindo, então, para uma estação de tratamento de efluentes. É mostrado na Figura 3a o tanque onde o lubrificante é preparado e de onde é distribuído; na Figura 3b, a prensa onde é feita a forja e; na Figura 3c, o aspecto do efluente gerado.



a) Tanque de lubrificante



b) Prensa de forjamento



c) Efluente gerado

Figura 3. Utilização de lubrificante na prensa e efluente resultante.

Nas últimas duas décadas a empresa vinha aplicando em suas operações de forjamento um lubrificante grafitico em base óleo. O efluente gerado a partir desse lubrificante oleoso apresentava níveis elevados de demanda química de oxigênio (DQO) e metais, exigindo um tratamento agressivo com grandes quantidades de produtos químicos perigosos, como o peróxido de hidrogênio e o ácido sulfúrico. De maneira geral, o processo consistia em um tratamento físico-químico composto por etapas de quebra de emulsão, floculação e sedimentação. Após essas etapas, o efluente seguia para tratamento biológico em lagoas aeradas, sendo posteriormente descartado no Rio Jacuí.

A etapa de quebra de emulsão gerava um lodo grafitico com elevada quantidade de óleo que era encaminhado para coprocessamento em fornos de cimento, com um considerável custo associado ao transporte. A etapa de decantação gerava outro lodo úmido que era desidratado por um filtro prensa e encaminhado para um aterro de resíduos industriais perigosos, também com custos elevados.

Em 2016 a empresa substituiu o lubrificante grafitico em base óleo por um similar à base de água, mudando consideravelmente as características do efluente gerado pelo processo de forjamento. Conforme estudos de caracterização e tratamento realizados por Thiesen (2016), o efluente em base água apresenta uma carga de poluentes muito inferior à do efluente oleoso. Outras vantagens associadas à troca de lubrificante incluem um processo de tratamento mais simples, que emprega reagentes de menor periculosidade e em menores quantidades e a geração de um lodo rico em grafite e isento de contaminações com óleos, diferentemente do lodo gerado com o efluente oleoso (Reckziegel, 2017).

Na Figura 4, é apresentado de maneira esquemática e para fins informativos, o processo de tratamento do efluente oleoso (4a) e o processo de tratamento do efluente aquoso (4b), com destaque para o lodo que é foco deste estudo. Observa-se que no tratamento do efluente aquoso realiza-se em apenas um estágio o que antes exigia duas etapas, a de quebra de emulsão e, posteriormente, floculação. Destaca-se, também, que o tratamento de efluente oleoso gerava dois tipos de lodos com características e destinações distintas, enquanto que o novo processo de tratamento gera apenas um tipo de lodo.

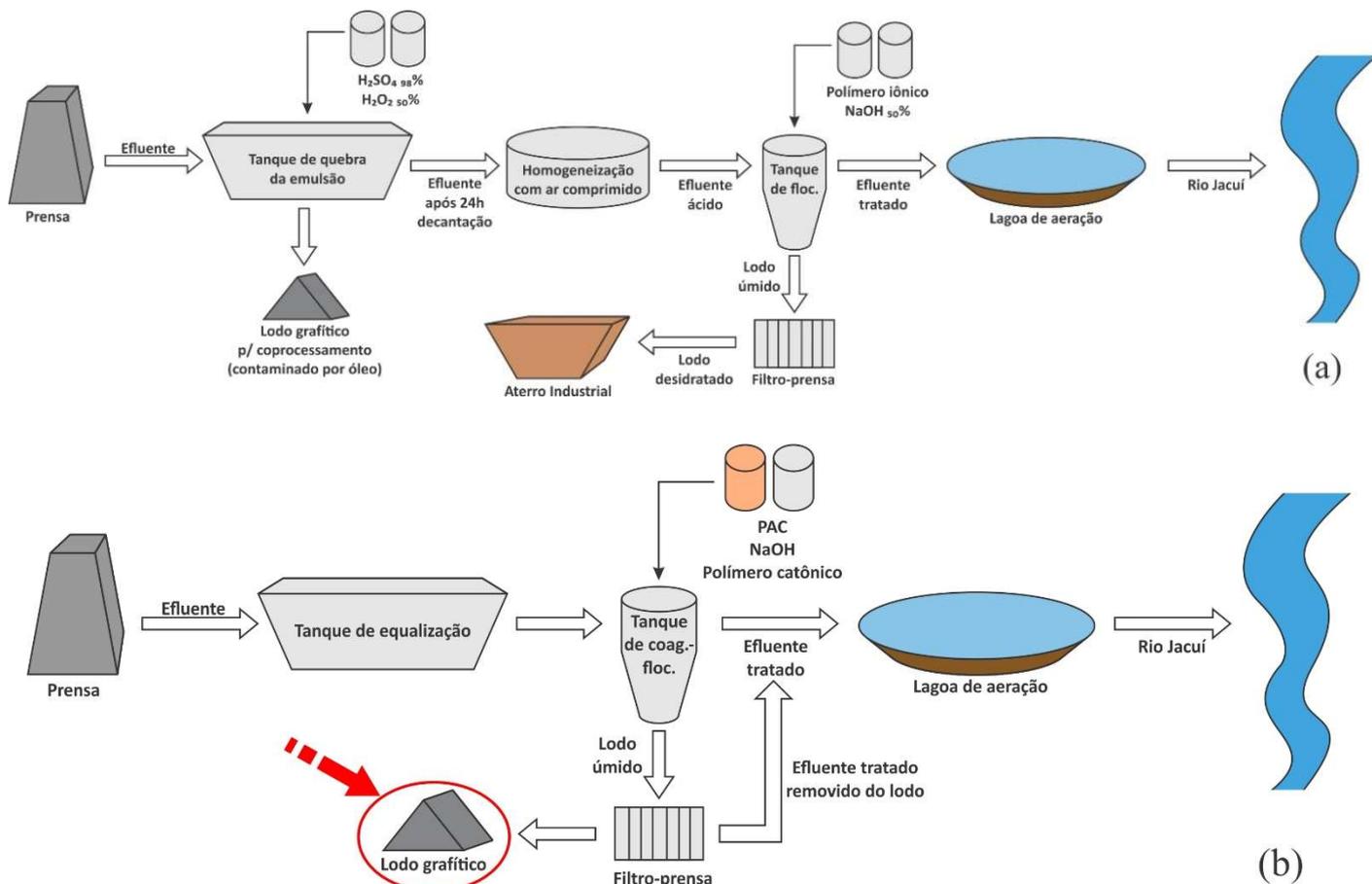


Figura 4. Representação esquemática do tratamento do efluente oleoso (a) e aquoso (b) (Adaptado de Thiesen, 2016).

Dados os atributos singulares desse lodo, o foco desse trabalho foi realizar uma caracterização físico-química desse material e estudar possíveis usos. Nesse contexto, é importante o domínio de conceitos relacionados ao processamento e destinação de lodos de tratamento de efluentes, assim como de manejo de resíduos sólidos na indústria.

3.2. Processamento de lodos

Sperling *et al.* (2001) identifica as principais etapas do gerenciamento de lodos de estações de tratamento de efluentes como: adensamento, estabilização, condicionamento, desidratação ou desaguamento, higienização e disposição final.

A necessidade de aplicação de uma ou mais dessas etapas está condicionada às características iniciais e à composição do lodo, devendo também estar articulada à destinação

que se deseja dar ao material após processamento. A seguir, cada uma dessas etapas do gerenciamento de lodos será descrita brevemente.

3.2.1. Adensamento

O adensamento do lodo tem por objetivo aumentar a concentração de sólidos no lodo, através da redução do teor de umidade (Sperling *et al.*, 2001). Também chamado de espessamento (Pinheiro, 2012), essa etapa busca a redução do volume do lodo a fim de facilitar seu manuseio e destinação.

É uma técnica geralmente associada a processos de tratamento primário, lodos ativados e filtros biológicos percoladores (Andreoli *et al.* 2001). Os principais equipamentos utilizados em processos de adensamento são os adensadores por gravidade, por flotação e por centrifugação (Pinheiro, 2012).

3.2.2. Estabilização

A estabilização é realizada com a finalidade de atenuar a geração de odores nas etapas subsequentes do tratamento do lodo. Isso se dá por meio da remoção de parte da matéria orgânica biodegradável presente no lodo (Sperling *et al.*, 2001). O processo de estabilização pode também promover uma redução na quantidade de patógenos presente no lodo (Andreoli *et al.*, 2001). De acordo com Sperling *et al.* (2001), o processo de estabilização se divide em três categorias distintas:

- Estabilização biológica: utiliza bactérias específicas para oxidar a fração biodegradável da matéria orgânica;
- Estabilização química: realizada por meio da oxidação química da matéria orgânica;
- Estabilização térmica: se dá por meio da aplicação de calor sobre o lodo em recipientes hermeticamente fechados, removendo a fração volátil do material.

3.2.3. Condicionamento

Nessa etapa, produtos químicos são adicionados ao lodo com a finalidade de facilitar o desaguamento (Sperling *et al.*, 2001), mediante o aumento do tamanho das partículas no lodo. Isso se dá por meio da adição de óxidos, sais metálicos ou polímeros floculantes que neutralizem as cargas superficiais dos colóides ou coágulos, permitindo que formem agregados que não venham a colmatar os poros de filtros usados no processo desaguamento (Miki, 1998).

3.2.4. Higienização

Também conhecida como desinfecção, a higienização do lodo busca a eliminação dos organismos patogênicos presentes no lodo. Geralmente, é empregada em estações de tratamento de esgoto onde o destino desejado para o lodo é a aplicação em solo agrícola (Sperling *et al.*, 2001).

Segundo Andreoli (2001), os processos de higienização de lodo mais comumente utilizados são a digestão anaeróbia, compostagem, radiação beta e gama, pasteurização, tratamento térmico e calagem. Essas técnicas se baseiam em variações de pH, temperatura e/ou incidência de radiação com o objetivo eliminar os microrganismos patogênicos presentes no lodo.

3.2.5. Desidratação ou desaguamento de lodos

A desidratação é uma operação unitária física empregada para reduzir o volume do lodo por meio da redução de seu teor de umidade. As principais vantagens associadas à desidratação de lodos são (Andreoli, 2001):

- Redução dos custos associados ao transporte para o local de destinação final;
- Maior facilidade no manuseio do lodo, uma vez que após desaguado, o transporte é mais prático;
- Aumento do poder calorífico do lodo devido à redução do teor de umidade, melhorando o desempenho do material para incineração ou co-combustão;
- Redução do volume final para disposição em aterros ou reuso.

A seleção da técnica de desidratação depende do tipo de sólidos que compõem o lodo e da área disponível na estação de tratamento. Para estações de tratamento que se encontrem fora de centros urbanos ou onde há relativamente bastante área disponível, processos naturais como lagoas ou leitos de secagem podem ser a melhor alternativa. Por outro lado, em estações de tratamento situadas dentro de indústrias ou em áreas metropolitanas, processos mecânicos de desaguamento de lodos podem ser necessários devido a menor disponibilidade de área. As técnicas e equipamentos comumente aplicados na desidratação de lodos oriundos do tratamento de águas e efluentes são:

- Centrifugação;
- Filtro de tambor rotativo a vácuo;

- Prensas desaguadoras;
- Filtros prensa de placas;
- Leitões de secagem;
- Lagoas de secagem;
- Secagem térmica.

3.2.6. Destinação Final

A destinação final do lodo precisa levar em consideração os pontos de vista técnico, econômico e ambiental, por se tratar de um resíduo que pode apresentar diferentes tipos de contaminantes. Lodos de estações de tratamento de água são geralmente descartados nos próprios corpos d'água, em pontos à jusante do local de captação. Lodos de tratamento de esgoto são destinados, tipicamente, para aterros sanitários. Uma solução para esse tipo de lodo que vem sendo adotada em países desenvolvidos é sua incorporação ao solo agrícola, devido à presença de nutrientes como fósforo e nitrogênio em sua composição. No Brasil, entretanto, a disposição final de lodos em áreas agricultáveis ainda é considerada problemática devido à escassez de informações referentes à capacidade de suporte do solo (Andreoli, 2001).

Lodos oriundos do tratamento de efluentes industriais, após passar por uma ou mais das etapas supracitadas, são usualmente enviados para aterros de resíduos sólidos industriais. Lodos de origem industrial apresentam composição e características consideravelmente variáveis, de acordo com a atividade geradora do efluente. Essa heterogeneidade faz com que avaliações específicas sejam necessárias a fim de se determinar a melhor maneira de se processar e destinar o lodo, levando-se em consideração não apenas a melhor solução do ponto de vista ambiental, mas também a viabilidade operacional e econômica das técnicas escolhidas.

Considerando-se os processos de tratamento do efluente de forjaria realizados na indústria em questão (Figura 4b) e as características do lodo, as etapas do processamento de lodos mais relevantes para esse estudo são as de desaguamento e destinação final, que serão abordadas em maior profundidade a seguir.

3.3. Processos para desaguamento de lodo

Conforme descrito no item 3.2.5., existem diversas técnicas de desidratação de lodos. Tendo em vista as condições da forjaria parceira do trabalho, bem como as características do

lodo estudado, a etapa de desidratação do lodo é de particular interesse para o estudo. Dessa maneira, serão detalhados a seguir os princípios de funcionamento de algumas das técnicas/equipamentos utilizados em processos de desaguamento de lodos.

3.3.1. Centrifugação

Esse processo de separação sólido-líquido tem princípios semelhantes ao de um adensador por gravidade. A diferença é que, em processos de centrifugação, a força centrífuga aplicada é 500 a 3000 vezes maior do que a força da gravidade (Vanzetto, 2012).

Os modelos mais comuns de centrífuga são constituídos por dois elementos principais: um tambor giratório que é o recipiente da decantação; e um parafuso giratório que age como transportador dos sólidos depositados para fora da centrífuga. Com a rotação do tambor, os sólidos se acumulam nas bordas do tambor, enquanto que o líquido filtrado vai para o centro do tambor; a rotação do parafuso remove os sólidos da parede interna do tambor e encaminha a torta gerada para fora do sistema (USEPA, 2000b).

Conforme Gonçalves *et al.* (2001), o processo de desidratação por centrifugação divide-se em três estágios. O estágio inicial, chamado de clarificação, é aquele no qual os sólidos do lodo sedimentam. A seguir, vem a etapa de compactação, na qual é removida parte da água capilar do lodo por meio da ação prolongada da centrifugação. Por fim, na última etapa ocorre a remoção da torta de lodo formada. As centrífugas são equipamentos que podem ser utilizados em série, dependendo do teor final de sólidos que se deseja na torta. Os componentes básicos de uma centrífuga horizontal, usualmente aplicada no desaguamento de lodos, são mostrados na Figura 5.

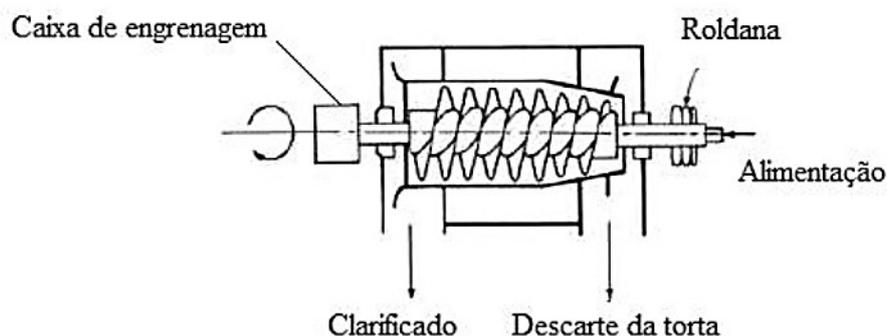


Figura 5. Centrífuga horizontal convencional para o desaguamento de lodos (Fonte: adaptado de Economic and Social Commission for Western Asia, 2003).

3.3.2. Filtro de tambor rotativo a vácuo

Esse equipamento consiste basicamente em um tambor cilíndrico coberto por um meio filtrante que gira enquanto parcialmente submerso em uma cuba da suspensão a ser filtrada. Os mecanismos físicos que ocorrem durante a filtração a vácuo podem ser divididos em três fases (PDEP, 1995).

A primeira fase se refere à coleta de lodo da cuba e ocorre quando um segmento do tambor rotativo imerge na suspensão. Aplica-se um vácuo sob esse segmento, de forma que a fase líquida é sugada através do meio filtrante e descarregada. Simultaneamente, os sólidos do lodo ficam depositados no meio filtrante. Conforme a espessura da torta aumenta, também aumenta a sua resistência à passagem do filtrado. A segunda fase é a secagem da torta e ocorre a partir do momento em que o segmento do tambor sai da cuba de lodo até a remoção da torta. A torta permanece sob vácuo, removendo umidade adicional da torta. A terceira fase é a remoção da torta, que ocorre quando ela atinge níveis de desidratação satisfatórios.

Todas essas fases ocorrem simultânea e continuamente em diferentes sessões do tambor. Um esquema da configuração típica de um filtro rotativo a vácuo é apresentado na Figura 6.

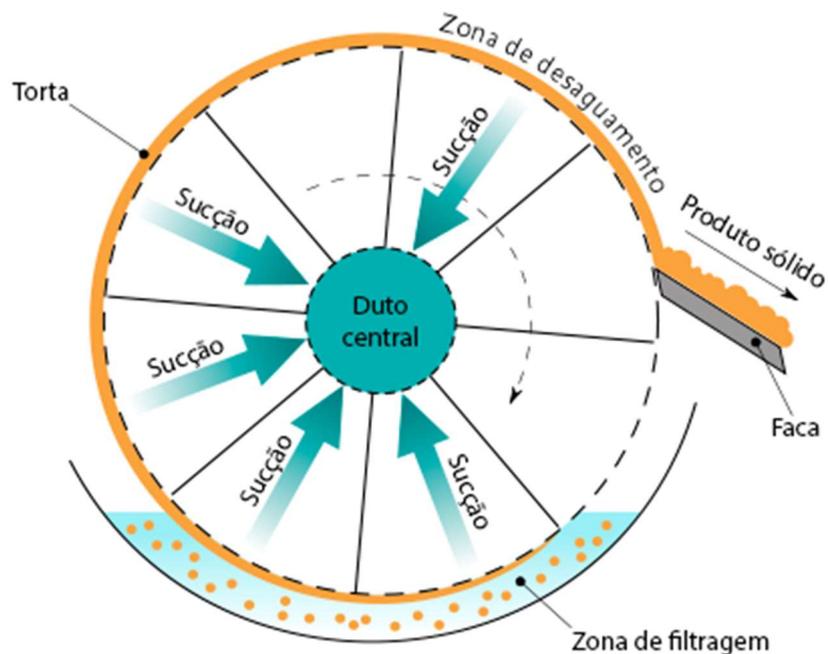


Figura 6. Configuração típica de um filtro de tambor rotativo a vácuo.

Alguns dos diferentes mecanismos de remoção de torta em filtros rotativos a vácuo são remoção com raspador (knife), descarga por rolos, descarga por corda e descarga por bandas (Haug, 1999).

3.3.3. Prensas desaguadoras ou filtros prensa de esteira (Belt filter press)

Em processos de separação sólido-líquido realizados em prensas desaguadoras, o lodo é previamente misturado com um polímero floculante e então colocado sobre uma esteira porosa móvel. O desaguamento ocorre conforme o lodo é comprimido entre duas esteiras porosas e tensionadas por cilindros de vários diâmetros. A pressão é crescente conforme o diâmetro dos cilindros diminui. O lodo desaguado é removido da esteira por um raspador (USEPA, 2000a).

Uma representação do funcionamento de uma prensa desaguadora é mostrada na Figura 7. Existem basicamente três regiões ao longo do equipamento: a região de drenagem inicial ou separação simples é aquela na qual a água livre percola através dos furos existentes na esteira de alimentação da prensa; a zona de baixa pressão, na qual o lodo é levemente comprimido entre as duas esteiras ou telas da prensa, processo que promove a remoção do restante da água livre; e a zona de alta pressão ou de cisalhamento, que é formada por roletes de diferentes tamanhos em série e posicionados de tal maneira que as esteiras e o lodo assumam uma forma de “S”, na qual o lodo parcialmente desaguado é comprimido progressivamente entre as duas esteiras, com o objetivo de remover a água intersticial. Por fim, um sistema de raspadores remove o lodo desaguado das esteiras. Na continuidade, as esteiras são lavadas com jatos de água sob pressão (PDEP, 1995; Andreoli, 2001).

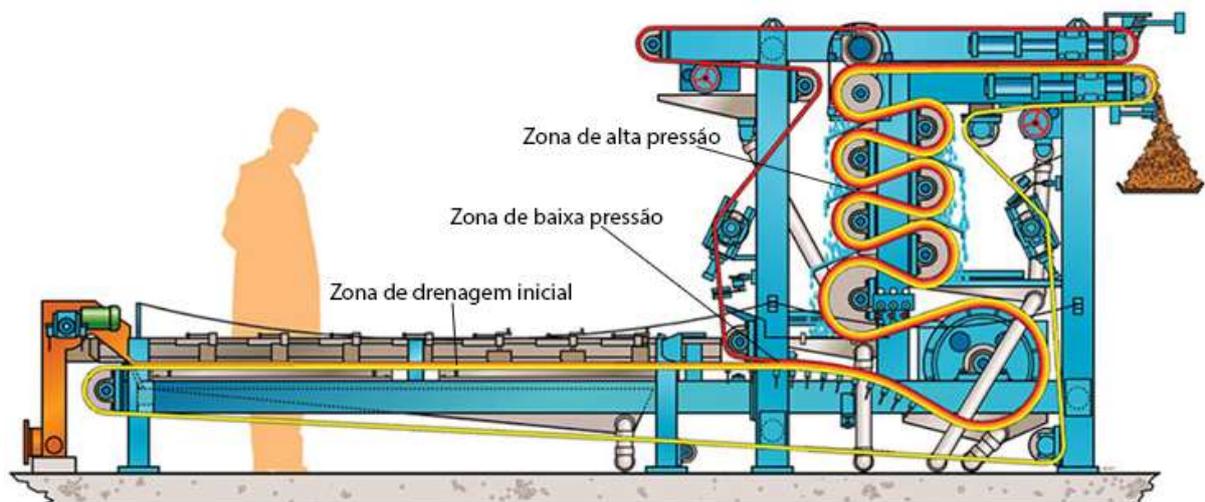


Figura 7. Representação esquemática de uma prensa desaguadora de lodo (Fonte: BDP Industries, 2011).

3.3.4. Filtros prensa de placas

Filtros prensa de placas estão entre os equipamentos de desaguamento de lodos mais antigos e são capazes de produzir tortas com concentração de sólidos maior que qualquer outro equipamento de desidratação (Kemp, 1997).

Esse equipamento é composto por uma série de placas quadradas de polipropileno com uma depressão côncava e um furo na parte central. Duas placas são conectadas para criar uma câmara para pressionar o lodo e remover o líquido através do tecido filtrante que une as placas. O equipamento é composto por uma série dessas placas alinhadas entre si. O lodo é bombeado pelo furo central das placas preenchendo as câmaras criadas entre cada par de placas. Com o aumento da pressão, os sólidos são retidos no tecido filtrante enquanto o líquido permeia e é drenado para fora da máquina. A compressão da torta é mantida até que uma vazão baixa o suficiente de permeado seja atingida (Kemp, 1997).

A quantidade e o tamanho das placas determinam a capacidade do filtro prensa. As placas são suportadas em uma estrutura com um mecanismo capaz de comprimi-las e separá-las individualmente. Prensas maiores possuem sistemas automáticos de deslocamento de placas que pressionam as placas e o tecido filtrante com um êmbolo hidráulico, selando as bordas do tecido filtrante nas placas e resistindo à pressão de filtração aplicada pela bomba de alimentação durante todo o processo de filtração. Uma representação esquemática de um filtro prensa convencional (de volume fixo) é apresentada na Figura 8.

Filtros prensa são geralmente montados sobre um sistema de transporte ou dos contêineres que receberão a torta após a abertura das placas (USEPA, 2000c).

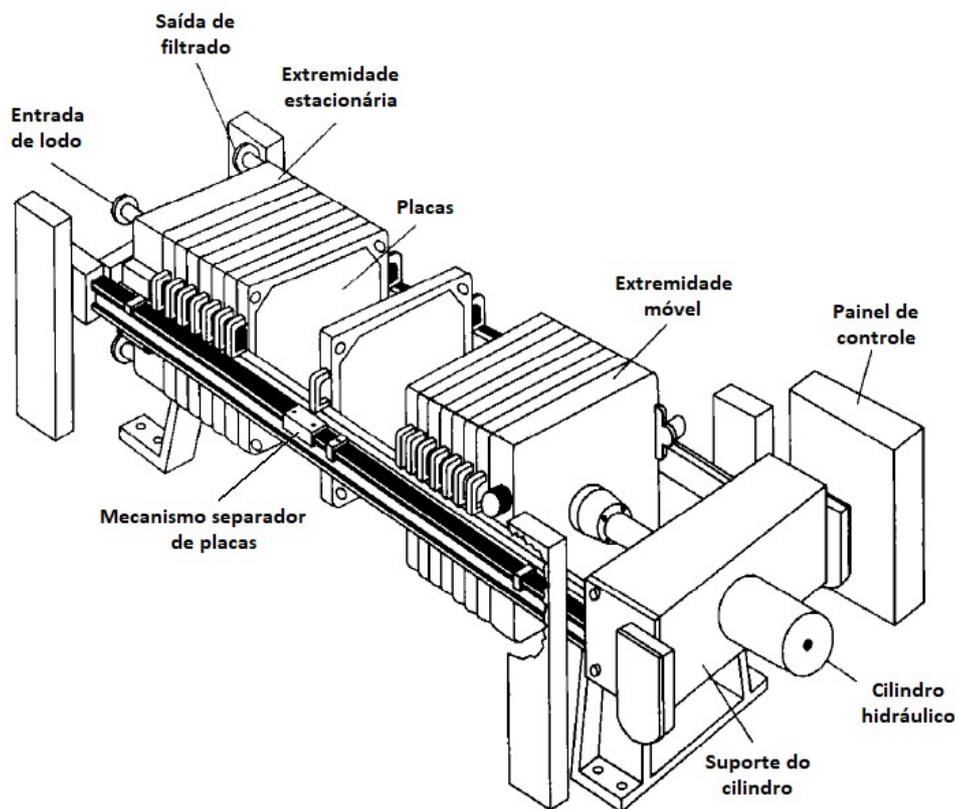


Figura 8. Filtro prensa de placas (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).

3.3.5. Leitos de secagem

A disposição de lamelas em leitos de secagens é um dos métodos mais antigos aplicados em processos de separação sólido-líquido. O projeto e dimensionamento de leitos de secagens no Brasil é regulamentado pela norma da ABNT NBR 12209:1992 (Projeto de estações de tratamento de esgotos sanitários). São indicados para locais que possuem área disponível e que não se encontram próximos a zonas urbanas, no caso da secagem de lodos de processos biológicos.

Os leitos consistem, basicamente, em tanques com paredes de alvenaria ou concreto, com fundo de concreto e com dispositivos que permitam a drenagem – como a soleira drenante, camada suporte e sistema de drenagem –, onde o lodo é disposto para que a água residual seja removida por escoamento e evaporação (Figura 9), podendo ter cobertura fixa, móvel ou ausente. Durante as primeiras 72 horas, o principal processo de remoção de água é a drenagem; após esse período, o processo de desidratação predominante passa a ser a evaporação superficial. Conforme o lodo vai secando, surgem rachaduras na superfície que expõem

camadas mais internas do lodo, acelerando o processo de evaporação (Cheremisinoff, 2002). O líquido drenado deve ser reenviado para a entrada da estação de tratamento (Andreoli, 2001).

As principais vantagens dos leitos de secagem com relação a outras técnicas de desidratação de lodos são: baixo valor de investimento, simplicidade operacional, baixo consumo energético e de produtos químicos, pouca sensibilidade às variações nas características do lodo e torta com elevado teor de sólidos. Em contrapartida, é um método que requer considerável área disponível, tem sua eficiência fortemente dependente do clima, a retirada da torta seca é um processo lento e que demanda mão-de-obra, apresenta risco de liberação de odores desagradáveis e proliferação de vetores de doenças além de poder contaminar águas subterrâneas caso a impermeabilização não seja bem executada.

Os leitos de secagem também devem contar com vias de acesso ao redor das unidades, viabilizando o acesso dos caminhões responsáveis pela remoção e transporte do material seco.

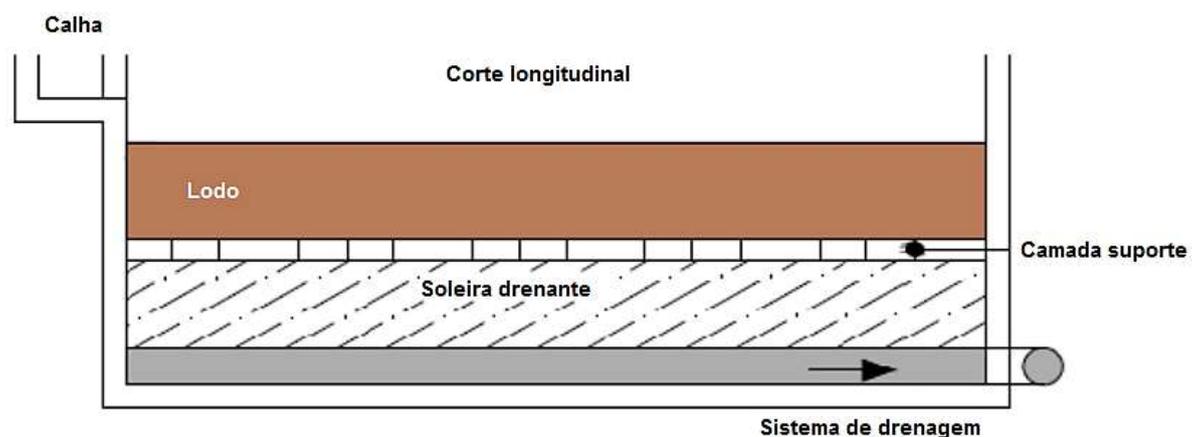


Figura 9. Corte longitudinal mostrando os principais elementos de um leito de drenagem convencional (Fonte: Vanzetti, 2012).

Outros tipos de leitos de secagem incorporam ao processo convencional sistemas de secagem a vácuo ou com meios artificiais, que tem estrutura de poliuretano e/ou sistema drenante na forma de telas robustas de aço inoxidável (Turovskiy e Mathai, 2006). Outros modelos de leitos são os de filtração rápida (USEPA, 2006) e os leitos de secagem com junco (Metcalf e Eddy, 2003).

3.3.6. Lagoas de secagem

Lagoas de secagem tem funcionamento similar aos leitos de secagem, com as principais diferenças sendo a quantidade de lodo que recebem e o tempo de residência desse lodo. Assim

como os leitos de secagem, lagoas de secagem tem sua eficiência dependente do clima. Dessa maneira, o projeto de lagoas de secagem deve levar em consideração elementos como a variação sazonal de precipitação, insolação e temperaturas médias da região onde se pretende implantá-la, além do volume e composição do lodo gerado (Turovskiy e Mathai, 2006).

O ciclo de operação de lagoas de secagem varia de acordo com as características iniciais do lodo e com o teor de umidade desejado na torta. Tipicamente, a lagoa recebe lodo durante 18 meses e, então, fica em repouso por um intervalo de 6 meses, período no qual ocorrerá a secagem do lodo por percolamento e, principalmente, por evaporação (Metcalf e Eddy, 2003). Uma lagoa de secagem de lodo é apresentada na Figura 10. A presença de espuma na superfície da lagoa pode reduzir a eficiência do processo de evaporação da lagoa e está condicionada às características iniciais do lodo (Tilley *et al.*, 2014).



Figura 10. Esquema de uma lagoa de secagem de lodo (Fonte: Tilley *et al.*, 2014).

Dependendo do procedimento operacional, as lagoas podem ser classificadas em permanentes ou temporárias. Nas permanentes, a remoção do lodo pode não ser necessária por vários anos; a longo prazo, no entanto, ele poderá ser removido para permitir que a lagoa possa novamente receber lodo. As lagoas de secagem temporárias exigem remoções periódicas do lodo seco, a fim de que a unidade de secagem possa ser recarregada (Jordão e Pessôa, 2005). Nesses casos, as lagoas devem ser construídas e operadas em pelo menos duas células, de modo que se possa continuar a operação durante a limpeza, manutenção ou situações emergenciais em uma das unidades (Metcalf e Eddy, 2003).

3.3.7. Secagem térmica

Na secagem térmica, o calor de secadores diretos ou indiretos é usado para evaporar água, com o objetivo de reduzir o volume e melhorar a qualidade do lodo. Equipamentos de

secagem térmica de lodo tendem a ser empregados mais comumente em estações de tratamento de esgoto cloacal, devido à grande redução na concentração de patógenos que a técnica proporciona. A secagem térmica desse tipo de lodo gera produtos que podem ser utilizados diretamente como fertilizantes (USEPA, 2006).

Os sistemas de secagem térmica são classificados de acordo com o tipo de secador que empregam. Os secadores podem ser diretos, indiretos ou mistos.

Nos secadores diretos, o lodo entra em contato com gases quentes que causam a evaporação da umidade. Secadores diretos, que incluem os secadores rotativos, secadores flash, secadores spray e secadores toroidais, geram um produto final de melhor qualidade do que os indiretos, no que se refere à aplicação na agricultura. O produto, em pó ou “pellets”, destes equipamentos são geralmente mais uniformes com relação ao tamanho, textura e resistência, raramente demandando a adição de produtos ou etapas adicionais (USEPA, 2006).

Nos secadores indiretos, os sólidos permanecem separados da fonte de calor (usualmente um óleo térmico aquecido ou vapor) por paredes metálicas. A umidade evapora quando os sólidos entram em contato com a parede metálica aquecida pela fonte de calor. A superfície de troca de calor é composta por uma série de discos ou pás metálicas ocas, montadas em um eixo rotatório, pelo qual flui o vapor ou óleo térmico. Essa rotação agita os sólidos e melhora a transferência de calor. Secadores indiretos, que incluem os secadores a vapor, secador com parafuso oco e secadores de bandeja, produzem menor quantidade de gases do que secadores diretos, gerando menos odores. Secadores indiretos geralmente tem eficiência térmica superior e são mais adequados quando os pellets produzidos serão empregados na geração de energia ou combustão. Esse método também gera menos poeira durante o processo de secagem, diminuindo o risco de explosão. Secadores indiretos geram pellets de lodo de tamanhos variáveis, e que podem requerer processamento adicional (como trituração ou compactação) para que possam se adequar a certas aplicações, como a agrícola, por exemplo (USEPA, 2006). Um esquema de um secador indireto com parafuso oco é apresentado na Figura 11.

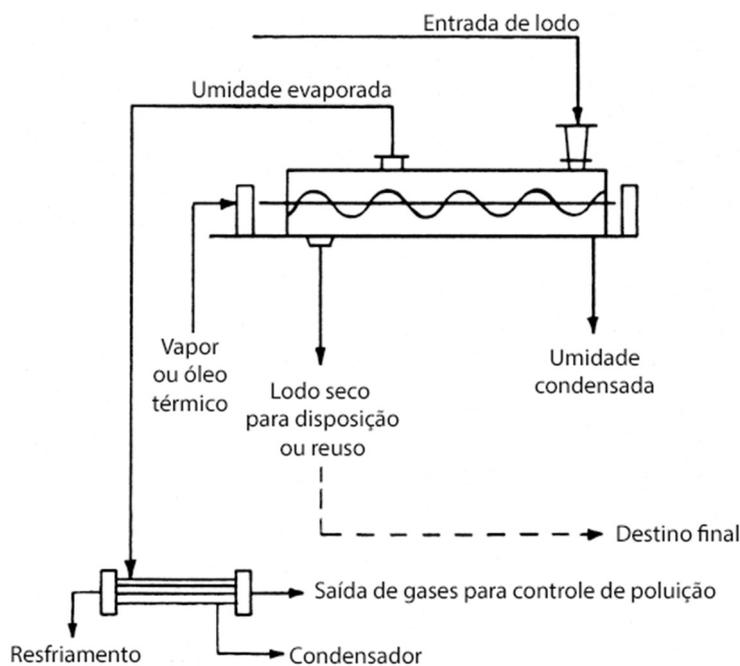


Figura 11. Secador com parafuso oco (hollow-flight dryer) (adaptado de WEF, 1992).

3.4. Gestão do lodo

Os lodos do tratamento de efluentes industriais, quando desaguados de maneira eficaz, são classificados como resíduos sólidos industriais. Dessa maneira, a destinação desse tipo de material está relacionada à gestão de resíduos sólidos industriais.

Nesse contexto, é importante a definição de algumas das principais ferramentas da gestão de resíduos sólidos industriais, como a Produção Mais Limpa e os 3R's, que buscam evitar e/ou reduzir a geração de resíduos; a Logística Reversa, cujo objetivo é promover o retorno de materiais consumidos e/ou resíduos ao ciclo produtivo (Brasil, 2010a); e as técnicas de recuperação e tratamento de resíduos, cujo objetivo é diminuir a quantidade de resíduos enviados para aterros, utilizá-los em outros processos ou na geração de energia.

3.4.1. Produção Mais Limpa

A definição de produção mais limpa do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), sintetizada por Kinlaw (1997), é a evolução contínua de processos industriais, produtos e serviços, com o objetivo de:

- Reduzir o uso de recursos naturais;
- Prevenir, na fonte de geração, a poluição da água, do ar e do solo;

- Reduzir, também na fonte, a geração de resíduos, visando minimizar os riscos aos seres humanos e ao meio ambiente.

Nesse contexto, ficam claros os benefícios da incorporação de práticas de produção mais limpa na gestão de resíduos sólidos industriais. A diminuição da quantidade de resíduos gerados reduz os riscos operacionais, ambientais e financeiros associados ao seu manuseio e destinação.

A aplicação da produção mais limpa, usualmente, demanda poucos investimentos adicionais, podendo ser implementada ao longo do processo de produção da indústria. Ela demanda, no entanto, a atenção da gerência e a participação da força de trabalho. Exemplos de práticas associadas à produção mais limpa são conscientização sobre o uso e valor da água, energia e matérias-primas, separação e valorização dos resíduos gerados, monitoramento mais eficiente de processos e emissões gasosas associadas, da geração e despejos de efluentes líquidos e, na parte externa ao processo produtivo, exigências mais rigorosas com fornecedores, por exemplo (Missiaggia, 2002).

Uma das ferramentas mais conhecidas da produção mais limpa é o conjunto de ações representado pelo 3R's: reduzir, reutilizar e reciclar. Uma breve explicação desses conceitos é dada a seguir, com base nas definições da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (Brasil, 2010a).

- Reduzir se refere à redução da geração de resíduos na fonte geradora, por meio de alterações das práticas operacionais e/ou das tecnologias envolvidas no processo produtivo;
- A Reutilização é o processo de aproveitamento dos resíduos sólidos sem sua transformação biológica, física ou físico-química, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes;
- A Reciclagem é o processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos;

De maneira geral, o objetivo dos 3R's é diminuir a geração e agregar valor financeiro ao resíduo, de modo que ele passe a ser visto como uma fonte de material e/ou energia para outras atividades industriais (Frosch, 1997).

3.4.2. Logística reversa

A logística reversa é um instrumento de desenvolvimento econômico e social instituído pela PNRS (Brasil, 2010a) e regulamentada pelo Decreto 7.404/2010 (Brasil, 2010b). Ela é caracterizada pelo conjunto de ações, procedimentos e meios que buscam possibilitar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, viabilizando o reaproveitamento desses materiais em seus próprios ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada.

O estímulo de políticas de logística reversa apresentam muitas vantagens (Rodrigues *et al.*, 2002), entre elas:

- Sensibilização ecológica, baseada no conceito de desenvolvimento sustentável, atendendo às necessidades atuais de consumo sem comprometer a disponibilidade de recursos para as gerações futuras;
- Pressões legais, acentuadas pela implantação da PNRS, que transfere para os fabricantes a responsabilidade da destinação adequada dos resíduos sólidos associados aos seus produtos, até então competência do estado;
- O alívio dos sistemas de disposição tradicionais, sobrecarregados pelo reduzido ciclo de vida dos produtos;
- Imagem ecologicamente correta, através da divulgação de suas políticas ambientais e de retorno de resíduos e materiais pós-consumo, favorecendo a imagem da empresa diante do público e da concorrência; e
- Redução de custos. Nesse aspecto, dependendo do setor industrial, há uma carência de informações referentes aos resultados da aplicação de políticas de logística reversa, dificultando a visualização de custos e receitas e prejudicando uma maior estruturação dos canais de logística reversa. Entretanto, a redução de despesas é possível, como no caso da utilização de embalagens retornáveis e na reciclagem de materiais com maior valor agregado, como o alumínio, por exemplo. Segundo a Associação Brasileira do Alumínio, a reciclagem de uma tonelada de alumínio demanda apenas 5% da energia utilizada para produzir a mesma tonelada a partir do metal em estado virgem.

No âmbito da indústria e do consumo, a logística reversa vem modificando o comportamento das indústrias do setor produtivo. As exigências legais têm levado empresas a

reavaliar seus métodos de transporte, coleta e destinação final de seus resíduos, comportamento esse que vem possibilitando, inclusive, o desenvolvimento de novas tecnologias e modelos de negócios focados na agregação de valor e reutilização de resíduos (Ribeiro, 2017).

Entretanto, apesar das vantagens econômicas e ambientais associadas a um sistema eficiente de logística reversa, existem ainda empresas e setores da indústria que resistem à incorporação da logística reversa em suas cadeias produtivas. Costa e Martins (2014) identificam os principais obstáculos à introdução de sistemas de logística reversa como: a ausência de sistemas informatizados que se integrem de maneira eficaz ao sistema de logística tradicional; a relativa complexidade de se avaliar o impacto no ciclo produtivo do retorno de produtos, materiais e/ou resíduos; e, como mencionado anteriormente, a carência de informações referentes ao funcionamento e possíveis vantagens associadas à implantação de canais de logística reversa. Nesse contexto, cresce a importância do desenvolvimento de pesquisas e do levantamento de dados na área, bem como da fiscalização do cumprimento dos dispositivos legais.

3.4.3. Tratamento e recuperação de resíduos sólidos

Segundo Souto e Povinelli (2013), o tratamento de resíduos sólidos possibilita a estabilização e redução do volume desses materiais, aumentando a vida útil dos aterros que os recebem. Certas tecnologias buscam o aproveitamento energético dos resíduos e outras, dentro do campo da reciclagem, objetivam o reaproveitamento dos resíduos em outros processos produtivos.

As técnicas mais comuns dentro da estabilização de resíduos podem ser divididas em processos biológicos e físico-químicos. Os primeiros incluem a compostagem, vermicompostagem e a digestão anaeróbia. Já os físico-químicos abrangem a incineração, pirólise, hidrólise térmica, secagem/desidratação e a queima em fornos na produção de cimento (Sperling *et al.*, 2001).

A recuperação de resíduos é uma forma de tratamento prévio aplicada a alguns resíduos com o objetivo de viabilizar sua reutilização ou reciclagem, quando estas não são diretamente possíveis na forma inicial em que o resíduo se apresenta (Tubino *et al.*, 2014). A Diretiva 2008/98/CE (CE, 2008) define recuperação como qualquer atividade cujo objetivo principal seja a transformação do resíduo de forma que ele tenha alguma finalidade útil, como a

substituição de outros insumos. Alguns exemplos de operações de recuperação, conforme Anexo II da Diretiva 2008/98/CE (CE, 2008):

- Utilização principal como combustível ou outra forma de produção de energia (recuperação energética);
- Recuperação/regeneração de solventes;
- Reciclagem/recuperação de substâncias orgânicas que não são solventes, como a compostagem e outros processos de transformação biológica;
- Reciclagem/recuperação de metais e ligas metálicas;
- Reciclagem/recuperação de outros materiais inorgânicos;
- Regeneração de ácidos e bases;
- Refinamento de óleos minerais usados;
- Valorização de componentes utilizados no controle da poluição;
- Aplicação em solo agrícola para fertilização ou regulação ambiental.

A seleção da tecnologia de tratamento a ser empregada deve levar em consideração aspectos como custos de implantação e operação, capital disponível dos agentes envolvidos, eficácia da técnica no que se refere ao atendimento da legislação, quantidade e capacidade técnica dos recursos humanos disponíveis.

Dadas as características do lodo estudado nesse trabalho será dado um enfoque na recuperação energética. A recuperação ou reciclagem energética refere-se à geração de energia a partir da combustão controlada de resíduos na presença de uma atmosfera oxidante (Freires e Pinheiro, 2013). Esse tipo de recuperação é indicado para resíduos com maior poder calorífico e potencial de combustibilidade, com opções de reciclagem limitadas ou inexistentes ou, ainda, cuja venda gera baixa receita ou mesmo prejuízos. A seguir, serão vistos o coprocessamento e a co-combustão, exemplos de recuperação energética.

3.4.3.1. Coprocessamento

O coprocessamento é uma técnica de combustão controlada na qual acontece a destruição térmica dos resíduos. É comumente aplicada em fornos de cimenteiras, com o objetivo de gerar calor no processo de fabricação do cimento (Barbieri, 2012). O coprocessamento é a opção mais utilizada por indústrias que buscam evitar o envio de seus resíduos para aterros prevenindo, assim, a geração de passivos ambientais uma vez que, devido à destruição total do resíduo ou sua incorporação como matéria-prima do clínquer em

cimenteiras, esta técnica pode contribuir para o fim do vínculo de responsabilidade do gerador do resíduo (Rio Grande do Sul, 2014).

Quando o resíduo em questão não pode ser aplicado diretamente no coprocessamento em fornos de cimenteiras, ele pode ser enviado para centrais que realizam a sua blendagem, ou mistura com outros resíduos, de modo que o blend ou mistura resultante apresente uma composição que permita sua incineração nas cimenteiras. Pneus inservíveis, cascas de arroz e escória de alto-forno são alguns exemplos de resíduos coprocessados em cimenteiras (Sellitto *et al.*, 2013; CNI, 2014). Esses resíduos ou misturas deles substituem parte dos combustíveis fósseis comumente utilizados nos fornos, onde os longos ciclos e elevadas temperaturas de operação possibilitam sua combustão completa.

O coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de produção de clínquer é abordado pela Resolução CONAMA nº 264 de 1999 (CONAMA, 1999), que estabelece procedimentos, aspectos técnicos e critérios para o licenciamento ambiental dessas atividades. De acordo com essa resolução, o coprocessamento de resíduos em fornos de clínquerização é uma tecnologia que emprega resíduos sólidos industriais como substitutos parciais do combustível dos fornos e/ou da matéria-prima de produção do clínquer. Algumas limitações desta técnica estão associadas ao tipo de resíduo utilizado, que deve possuir características mínimas de poder calorífico e atender a limites de concentração de elementos como arsênio, cromo, chumbo, cloro e enxofre, entre outros (Rio Grande do Sul, 2014).

De acordo com o Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Rio Grande do Sul (PERS-RS), para o coprocessamento, o valor médio praticado é de R\$ 775,00/tonelada, porém sujeito à variação em função da composição de cada resíduo (Rio Grande do Sul, 2014).

3.4.3.2. Co-combustão

O processo de co-combustão consiste na queima concomitante de carvão mineral misturado a diferentes proporções de outro material, usualmente biomassa, em um sistema de geração de energia (Linhares, 2016; Gomes *et al.*, 2013). A troca de parte do carvão mineral queimado em termelétricas por outros tipos de materiais combustíveis pode apresentar vantagens, como a menor quantidade de emissões gasosas por unidade energia produzida e a redução da quantidade de cinzas resultantes do processo de queima (Gomes *et al.*, 2013).

A viabilidade da co-combustão de biomassa ou de outro combustível sólido com carvão mineral depende da composição do material e também das propriedades específicas do processo de queima. As características do material que determinarão se sua incorporação a um processo de co-combustão é viável são sua composição química elementar, imediata e seu poder calorífico.

A composição química elementar se refere aos teores dos elementos constituintes do combustível, carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S), oxigênio (O), cinzas e umidade, expressos em porcentagem. Do ponto de vista técnico, é uma das características mais importantes do combustível, pois fornece a base para o estudo dos processos de combustão, como volume de ar necessário e quantidade de gases gerados (Linhares, 2016).

A composição química imediata de um combustível é o percentual de massa ou volume das seguintes grandezas: carbono fixo, matéria volátil, cinzas e umidade. Outra característica do material cujo conhecimento é importante para a determinação da viabilidade de sua co-combustão é o poder calorífico. Ele equivale à quantidade de energia por unidade de massa liberada durante a combustão completa de um combustível, comumente expresso em kJ/kg ou MJ/kg. Para combustíveis líquidos e gasosos, é também expresso em unidades de energia por unidades de volume, kJ/Nm³ (Linhares, 2016).

Devido à umidade do ar de combustão, do combustível e à oxidação do hidrogênio presente no combustível, a água é um dos produtos de reações de combustão. Dessa maneira, a quantidade de calor liberada depende do estado físico em que se encontra a água após a queima do material. Nos dois casos extremos, a água pode estar totalmente líquida ou na forma de vapor. Em função disso, são definidos dois valores de poder calorífico, o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI). O PCS corresponde à energia liberada na combustão de certa massa do material combustível, assumindo que toda a água nos produtos da reação tenha condensado. Nesse cenário ocorre a maior liberação de energia uma vez que o vapor resultante da combustão libera calor latente para o sistema ao condensar (Turns, 2000).

O PCI representa o calor liberado pela combustão assumindo que todo o vapor d'água gerado durante a combustão permaneça no estado gasoso, de modo que não ocorre liberação de calor latente para o sistema, uma vez que a água evaporada na combustão não condensa. Dessa maneira, para uma mesma quantidade de um combustível, o PCI será sempre menor que o PCS (Turns, 2000). Na prática, a temperatura dos gases de saída da reação é superior à

temperatura de condensação, fazendo com que a água fique em estado de vapor, de modo que o calor latente de vaporização não pode ser recuperado. Sendo assim, o PCI é mais utilizado nos cálculos de rendimento e viabilidade de combustão (Lora e Nascimento, 2004).

O poder calorífico pode ser determinado experimentalmente com o uso de bombas calorimétricas ou a partir de equações que relacionam o poder calorífico com a composição química elementar do material estudado. Alguns exemplos de combustíveis alternativos cuja co-combustão com carvão mineral já foi estudada são: resíduos de agricultura e silvicultura como serragem, folhas, galhos e cascas de árvores (Sami *et al.*, 2001), resíduos de pneus, resíduos de plástico (Hughes & Tillman, 1998), e resíduos animais (esterco *in natura*, parcialmente compostado e totalmente compostado) (Frazzitta *et al.*, 1999).

3.4.4. Destinação e disposição finais ambientalmente adequadas

A PNRS define a destinação final ambientalmente adequada de resíduos como a que inclui a sua reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação, o aproveitamento energético dos resíduos ou, ainda, outras destinações permitidas pelos órgãos competentes, entre elas a disposição final em aterros. Ou seja, a destinação final ambientalmente adequada traduz-se no envio dos resíduos para alguma forma de aproveitamento, como a reutilização direta no ciclo produtivo; transformação em matéria-prima ou novos produtos, como no caso da reciclagem e da compostagem; tratamento com recuperação e aproveitamento na geração de energia, como é o caso do coprocessamento em fornos de produção de cimento, incineração, produção de combustível derivado de resíduos e recuperação energética dos resíduos. Nesse contexto, a PNRS determina que a disposição de resíduos em aterros seja feita apenas depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação disponíveis e economicamente viáveis, situação na qual os resíduos passam a ser denominados de rejeitos (Brasil 2010a).

A PNRS define a disposição final ambientalmente adequada como a distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando as medidas de segurança a fim de evitar riscos à saúde pública e ao meio ambiente (Brasil, 2010a). A principal técnica para a disposição final ambientalmente adequada dos resíduos são os aterros. Além dos aterros sanitários, destinados ao recebimento de resíduos sólidos urbanos (RSU), existem os aterros para materiais inertes

(conforme definido pela NBR 10.004 – ABNT, 2004) e aterros de resíduos industriais (Souto e Povinelli, 2013).

Os aterros sanitários são obras de engenharia que tem como objetivo o confinamento seguro dos resíduos, diminuindo os impactos ambientais e evitando riscos à saúde pública. Eles consistem, de maneira geral, em células amplas onde os resíduos são depositados, mas que precisam apresentar as seguintes características:

- Base impermeabilizada, geralmente através de argila compactada e mantas de geotêxteis e geomembranas;
- Sistema de drenagem de fundo, que capta e conduz o lixiviado para um sistema de armazenamento e tratamento;
- Sistema de drenagem de gases, com drenos verticais capazes de coletar os gases gerados pela decomposição do resíduo e levá-los até um queimador ou outro sistema de tratamento;
- Os resíduos devem ser compactados com tratores ou outros equipamentos e, ao final do período de trabalho, receber uma cobertura provisória, com 15 a 30 cm de terra, a fim de evitar a propagação de vetores;

Quando a célula é totalmente preenchida, ela recebe uma cobertura de argila compactada com espessura entre 40 e 60 cm, a fim de evitar a infiltração de água da chuva. Essas águas devem ser captadas por drenos e afastadas da área da célula (Souto e Povinelli, 2013). Ao fim da operação do aterro como um todo, ele deve receber uma cobertura final com solo e vegetação, a fim de se aumentar a evapotranspiração e, assim, diminuir a geração de lixiviado dentro do aterro (CEMPRE, 2000).

Os aterros de resíduos industriais são similares aos aterros sanitários, porém estão sujeitos a critérios de construção e operação mais rigorosos uma vez que deverão ser capazes de conter também resíduos perigosos Classe I, associados a um maior risco para o meio ambiente. Além das características mencionadas anteriormente, eles devem contar com sistemas de detecção de vazamentos e com um sistema de drenagem de águas pluviais muito mais eficiente (Bidone & Povinelli, 2010). Em alguns casos, o encapsulamento dos resíduos perigosos é útil, o que consiste na aplicação de reações químicas ou físicas que tornam o resíduo menos solúvel e/ou menos tóxico. Dessa maneira, a construção e operação de aterros industriais

requer elevados investimentos financeiros, e o envio de resíduos para esse tipo de aterro acarreta em grandes custos para as empresas geradoras do resíduo.

De acordo com o PERS-RS (Rio Grande do Sul, 2014), a disposição em aterros classe I, de resíduos perigosos, tem custo médio de R\$ 520,00/tonelada para resíduos pastosos e de R\$ 350,00/tonelada para resíduos sólidos. Para a disposição final de resíduos industriais classe II (não perigosos), a média de custo varia de R\$ 120 a 200,00/tonelada, dependendo do tipo de resíduo. O custo por tonelada é inferior ao do coprocessamento, porém é importante lembrar que, de acordo com a Política Nacional do Meio Ambiente (Brasil, 1981), o gerador do resíduo permanece responsável por ele mesmo após sua disposição final em aterro, tendo que arcar com os custos de remediação e recuperação da área no caso de ocorrência de alguma contaminação ambiental.

3.5. Carbono

O carbono está presente em cerca de 95% de todos os compostos químicos conhecidos. A capacidade dos átomos de carbono de ligarem-se entre si formando moléculas longas e complexas foi fundamental para o surgimento da vida na Terra. Ainda que outros elementos possam ligar-se a si mesmos formando cadeias, nenhum é capaz de competir com o carbono (Falcão e Wudl, 2007).

Na crosta terrestre, é o décimo-quinto elemento mais abundante e está presente em rochas, nos oceanos, na atmosfera bem como na biosfera (Krauskopf, 1967). A Tabela 2, a seguir, lista o conteúdo de carbono dos principais reservatórios do planeta.

Tabela 2 – Conteúdo médio de carbono dos principais reservatórios do planeta (Riebeek, 2011).

Reservatório	Conteúdo de C (%)
Biosfera	1,0
Atmosfera	1,4
Solo	4,0
Rochas	17,3
Sedimentos marinhos reativos	10,4
Oceano (superficial)	1,7
Oceano (profundo)	64,2

3.5.1. A estrutura do átomo de carbono

O carbono é um elemento químico não-metálico com seis prótons e seis nêutrons em seu núcleo, correspondendo a número atômico seis e massa atômica 12 u.m.a. Em seu estado fundamental possui seis elétrons, com configuração eletrônica igual a $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ – a primeira camada da eletrosfera apresenta dois elétrons em seu orbital s e a segunda camada apresenta quatro elétrons, dois em seu orbital s e dois em seu orbital p . Com essa distribuição eletrônica o carbono apresenta quatro elétrons de valência (aqueles localizados em sua segunda camada, nos orbitais s e p).

Esse arranjo eletrônico faz com que o carbono não tenha uma forte propensão para doar nem para receber elétrons, fator que dá origem a sua tendência de *compartilhar* elétrons (Bruice, 2003).

Essa tendência a compartilhar elétrons associada a sua distribuição eletrônica, aliada ao tamanho relativamente reduzido do átomo de carbono, são fatores que permitem que o carbono se ligue a átomos de outros elementos ou outros átomos de carbono de maneira versátil e estável, por meio de ligações simples, duplas e triplas.

As diversas possibilidades de ligação do átomo de carbono são explicadas pela distribuição dos elétrons dentro de sua eletrosfera. Na camada de valência, os elétrons estão dispostos dentro do orbital s e dos três orbitais p conforme mostrado na Figura 12a. Os dois elétrons do subnível $2p$ não estão pareados pois, de acordo com a Regra de Hund, quando dois ou mais orbitais com mesmo nível de energia estão disponíveis (como é o caso dos três orbitais p da segunda camada), os elétrons devem ocupar os orbitais vazios antes de se parearem entre si, de modo a minimizar a repulsão eletrônica (Bruice, 2003). Ao receber energia externa, o átomo de carbono pode assumir um estado de excitação no qual um dos elétrons do orbital s é promovido para o orbital p vazio, caracterizando assim o estado excitado, conforme mostrado na parte b da Figura 12.



Figura 12. Distribuição dos elétrons dentro dos orbitais s e p da camada de valência do carbono em estado fundamental (a) e excitado (b) (adaptado de Bruice, 2003).

A partir desse estado excitado, ocorre o fenômeno de hibridização de orbitais. No átomo de carbono, são possíveis três tipos diferentes de hibridização, descritos brevemente a seguir.

➤ Hibridização sp^3

Se o orbital s e os três orbitais p em estado excitado (Figura 12b) se combinam, surgem quatro orbitais híbridos idênticos, denominados orbitais sp^3 , cada um com um elétron de valência disponível para a realização de ligações com quatro outros átomos diferentes (Figura 13a). Nesse tipo de hibridização, os elétrons de cada orbital se repelem, dando origem a um arranjo espacial na forma de um tetraedro regular e apresentando um ângulo de aproximadamente $109,5^\circ$ entre si (Figura 13b). Esse tipo de hibridização do carbono é observado em moléculas como a de metano (CH_4) – onde cada um dos elétrons dos orbitais sp^3

está ligado a um átomo de hidrogênio (Figura 13c) –, etano (CH_3CH_3) – onde os átomos de carbono realizam uma ligação simples entre si e com três átomos de hidrogênio cada – e em algumas substâncias simples, como o diamante, composto exclusivamente por átomos de carbono com hibridização sp^3 .

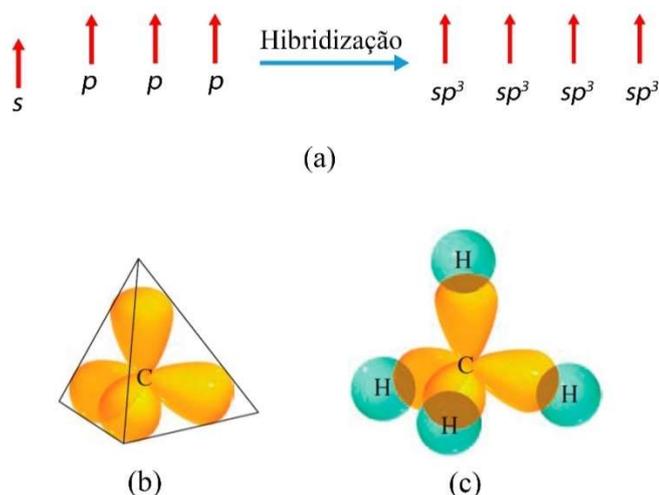


Figura 13. Processo de formação de orbitais sp^3 idênticos a partir da hibridização do orbital s com os três orbitais p (a). Arranjo espacial dos quatro orbitais sp^3 , apontando para os cantos de um tetraedro e permitindo que os elétrons fiquem com a maior distância possível entre si (b). Estrutura da molécula de CH_4 (c) (adaptado de Bruice, 2003).

Átomos de carbono com orbitais sp^3 são capazes de formar apenas ligações simples. Esse tipo de ligação se dá por meio da sobreposição parcial do orbital híbrido com um outro orbital de outro átomo, formando uma ligação cilíndricamente simétrica, chamada de ligação sigma (σ).

➤ Hibridização sp^2

Outra forma de hibridização orbital possível decorre da combinação do orbital s com apenas dois dos orbitais p mostrados na Figura 12b. Nesse caso, são formados três orbitais híbridos do tipo sp^2 (um orbital s e dois orbitais p), enquanto que o orbital p que não foi hibridizado permanece em sua forma original. A Figura 14a apresenta a distribuição eletrônica resultante. Para minimizar a repulsão elétrica, os três orbitais híbridos sp^2 arranjam-se em um plano, cada um apontando para o vértice de um triângulo equilátero e com ângulos de aproximadamente 120° entre si (Figura 14b), e o orbital não hibridizado p mantém sua forma original e fica perpendicular ao plano formado pelos orbitais híbridos, conforme mostrado na Figura 14c.

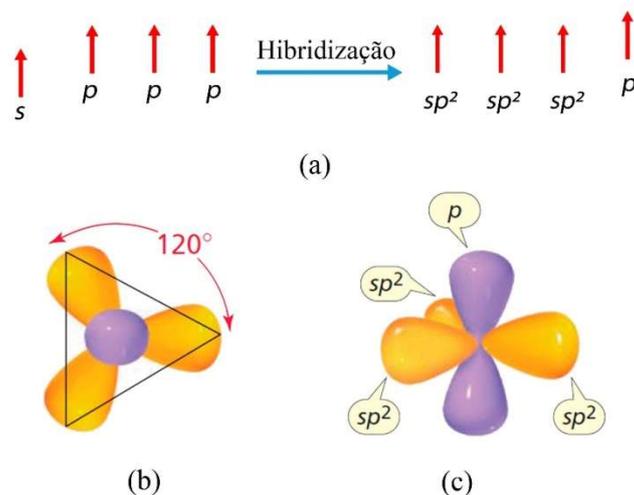


Figura 14. Processo de formação de orbitais sp^2 a partir da hibridização do orbital s com dois dos orbitais p disponíveis (a). Vista de topo do arranjo espacial dos três orbitais sp^2 , apontando para os cantos de um triângulo equilátero, e do orbital p remanescente (b). Vista lateral do mesmo arranjo, onde se pode verificar a ortogonalidade do orbital p (c) (adaptado de Bruice, 2003).

Um exemplo de molécula formada por átomos de carbono com hibridização sp^2 é o eteno (C_2H_4), onde um orbital hibridizado sp^2 de cada átomo de carbono se sobrepõe, formando uma ligação sigma (σ); cada carbono usa então os orbitais sp^2 restantes para se ligar aos orbitais s de um átomo de hidrogênio. Os orbitais não hibridizados p de cada carbono se sobrepõem lateralmente, formando uma ligação pi (π), formando a ligação dupla observada em moléculas de eteno (Figura 15) e demais alcenos.

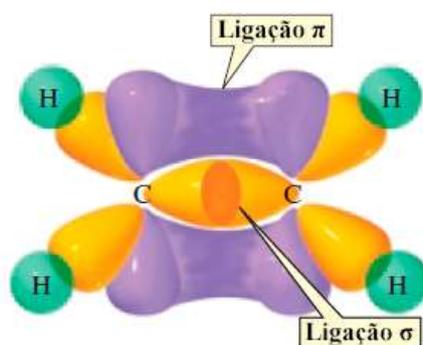


Figura 15. Ligações formadas pelos orbitais sp^2 e p em uma molécula de eteno (adaptado de Bruice, 2003).

Outro exemplo de molécula que apresenta átomos de carbono com hibridização sp^2 é a grafite, substância composta exclusivamente por átomos de carbono. As características da grafite serão discutido mais profundamente a seguir.

➤ Hibridização sp

O terceiro tipo de hibridização orbital possível para o átomo de carbono se caracteriza pela combinação do orbital s com apenas um dos orbitais p mostrados na Figura 12b. Nessas condições, são formados dois orbitais híbridos do tipo sp (um orbital s e um orbital p), enquanto que os dois orbitais p não hibridizados permanecem em suas formas originais (Figura 16a). Para minimizar a repulsão elétrica, os orbitais sp se orientam em extremidades opostas de uma reta, de modo a ficar com um ângulo de 180° entre si e perpendiculares aos orbitais p não hibridizados (Figura 16b). Átomos de carbono com hibridização orbital sp são capazes de fazer uma ligação tripla, ou duas ligações duplas. Um exemplo de molécula com carbonos de hibridização sp é o etino (C_2H_2), na qual cada átomo de carbono usa um de seus orbitais sp para se ligar a um átomo de hidrogênio por meio da sobreposição com o orbital s e outro orbital sp para se ligarem entre si, com ligações σ . Os dois orbitais p restantes de cada carbono sobrepõem-se lateralmente, formando duas ligações tipo π (Figura 16c). A ligação σ e as duas ligações π constituídas entre os carbonos formam a chamada ligação tripla, observada na molécula de etino e demais alcinos.

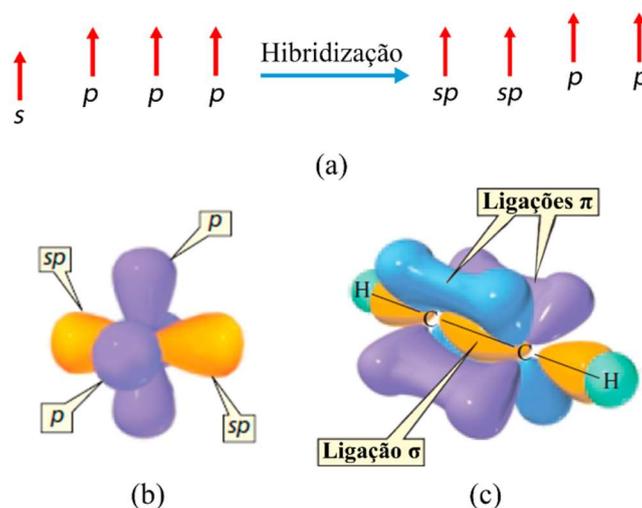


Figura 16. Processo de formação de orbitais sp a partir da hibridização do orbital s com um orbital p (a). Arranjo espacial dos orbitais sp , alinhados a 180° um do outro e perpendiculares ao plano formado pelos orbitais p , permitindo que os elétrons em cada orbital fiquem com a maior distância possível entre si (b). Estrutura da molécula de C_2H_2 , com destaque para as ligações π e σ (c) (adaptado de Bruice, 2003).

Em suma, as ligações sp dão origem estruturas em cadeia, as ligações sp^2 dão origem a estruturas planares e as ligações sp^3 dão origem às estruturas tetraédricas. Essas possibilidades de hibridização de orbitais dão aos átomos de carbono a capacidade de ligar-se a outros

elementos e entre si em longas cadeias, formando a base da química orgânica e da vida (Sengupta *et al.*, 2011). Elementos vizinhos na tabela periódica, como o silício, apresentam distribuição eletrônica semelhante, porém tratam-se de átomos de maiores dimensões, o que limita o tamanho de cadeia que podem atingir (Pierson, 1993). Dessa maneira, o carbono é um elemento único quanto à sua versatilidade e capacidade de formação de moléculas (Falcão e Wudl, 2007).

3.5.2. Formas alotrópicas do carbono

Dependendo do ambiente químico onde se encontra, da estrutura eletrônica e do estado de hibridização orbital dos átomos de carbono, é possível a formação de diferentes formas alotrópicas do carbono com propriedades consideravelmente distintas entre si. A seguir, serão descritas algumas das principais espécies alotrópicas do carbono conhecidas.

3.5.2.1. Grafite

No arranjo molecular da grafite, cada um dos três orbitais sp^2 de um átomo de carbono forma uma ligação σ com os orbitais sp^2 de outros três átomos de carbono coplanares, com uma distância média de 0,142 nm entre si, formando um arranjo hexagonal e conferindo à grafite sua estrutura planar (Figura 17a). Os orbitais p não hibridizados restantes ficam perpendiculares ao plano formado pelos átomos de carbono e os elétrons desses orbitais ficam livres para percorrer a superfície da grafite (Figura 17b). Esses elétrons livres ligam os planos individuais de grafite (denominados de grafeno) entre si por meio de ligações fracas de van der Waals, de modo que essas camadas sejam facilmente separadas ou deslizadas umas sobre as outras. A distância média entre os planos é de 0,335 nm (Delhaes, 2001). Esse arranjo é o responsável por algumas das principais características da grafite, como sua considerável condutividade elétrica e térmica (na direção ao longo do plano) e, em parte, sua capacidade de lubrificação (Pierson, 1993; Falcão e Wudl, 2007).

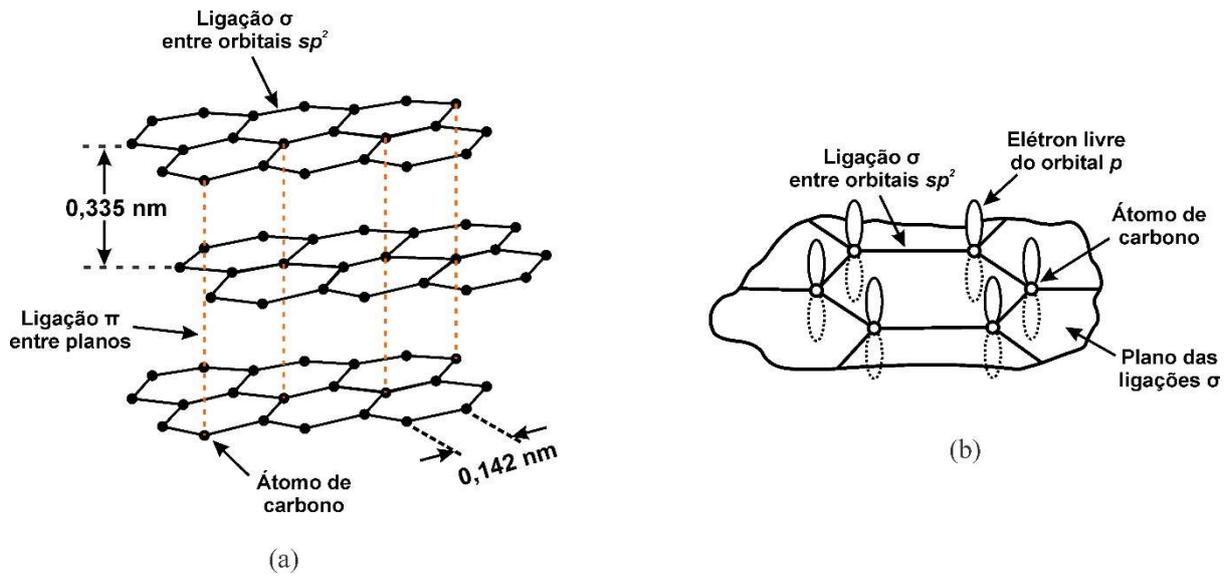


Figura 17. Representação esquemática tridimensional da estrutura da grafite (a). Esquema da estrutura com hibridização sp^2 da grafite mostrando as ligações σ e os elétrons livres dos orbitais p , acima e abaixo do plano formado pelas ligações σ (b) (adaptado de Pierson, 1993).

O arranjo molecular da grafite pode se apresentar de duas maneiras, dependendo do modo como as camadas de grafeno estão empilhadas. Grafite hexagonal (alfa) é a forma termodinamicamente mais estável, e apresenta os planos de grafeno em uma sequência ABAB, conforme mostrado na Figura 18a. A outra possível forma para a grafite é a romboédrica (beta), na qual as camadas individuais de grafeno estão empilhadas em uma sequência ABCABC (Figura 18b) (IUPAC, 1997).

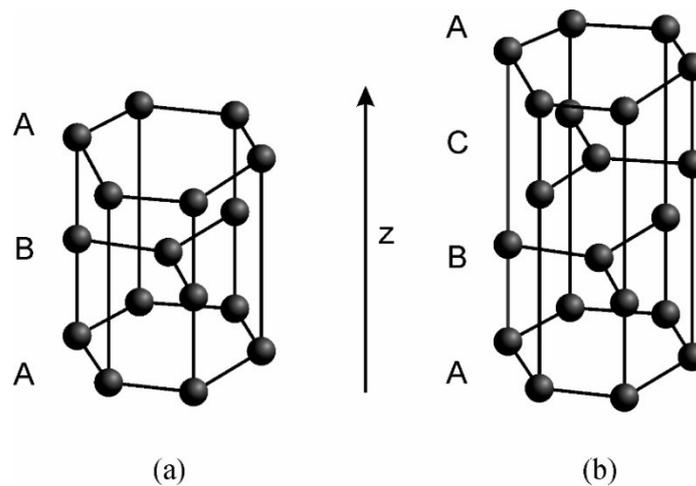


Figura 18. Representação esquemática do arranjo ABAB das camadas de grafeno na forma hexagonal da grafite (a). Representação esquemática do arranjo ABCABC das camadas de grafeno na forma romboédrica da grafite (b).

A forma alfa pode ser convertida para a beta através de tratamento mecânico e a beta reverte para a forma alfa em temperaturas superiores a 1300°C. Em ambas as formas a distância interatômica e interplanar é a mesma (IUPAC, 1997). As propriedades e características específicas da grafite serão descritas em maior profundidade subseqüentemente.

3.5.2.2. *Diamante*

O diamante é formado por átomos de carbonos com hibridização sp^3 puros, o que confere ao diamante um arranjo tetraédrico e uma estrutura tridimensional. É conhecido por sua extrema dureza (nível máximo na Escala Mohs de dureza), originada na forte ligação covalente entre os átomos de carbono, e pela sua dispersão ótica relativamente alta do espectro visível, entre 1 e 5,5 eV (Walker, 1979) e condutividade térmica, na faixa de 900 – 2320 W.m⁻¹.K⁻¹ (Wei *et al.*,1993).

O diamante é a forma mais termodinamicamente estável do carbono em pressões acima de 60 kbar. Ele se converte em grafite (a forma alotrópica mais termodinamicamente estável em baixas pressões) em temperaturas acima de 1500°C na presença de uma atmosfera inerte ou evacuada. Para pressões e temperaturas ambiente, a conversão de diamante em grafite é insignificante (Falcão e Wudl, 2007). As principais aplicações do diamante são como ferramenta de corte e polimento industrial e pedra preciosa na indústria de joias (Ren *et al.*, 2013). Uma representação esquemática do arranjo dos átomos de carbono na forma de diamante é apresentado na Figura 20a.

3.5.2.3. *Carbono amorfo*

O carbono amorfo não possui nenhuma estrutura cristalina. Exemplos de carbono amorfo incluem o carvão mineral e a fuligem. Algumas das principais aplicações do carbono amorfo são na fabricação de tintas, combustíveis sólidos, revestimentos e borrachas industriais (Ren *et al.*, 2013).

O carbono amorfo é quase completamente composto por carbono puro com proporções variáveis de hibridização $sp:sp^2:sp^3$ e é considerado como outra forma alotrópica desse elemento, ainda que não apresente nenhuma cristalinidade e, com frequência, contenha quantidades significativas de impurezas na forma de outros átomos ou moléculas, principalmente hidrogênio (Falcão e Wudl, 2007).

Esses materiais apresentam camadas relativamente planas de átomos de carbono, com hibridização sp^2 na maioria das vezes, mas não possuem cristalinidade de longo alcance, especialmente na direção do empilhamento das camadas. Eles contêm, também, uma fração significativa de átomos de carbono sp^3 que, frequentemente, formam retículas com camadas vizinhas, formando regiões mistas com estruturas ora amorfas, ora similares à grafite (Byrne e Marsh, 1995; Winter e Besenhard, 1998). Carbonos amorfos são geralmente preparados pela pirólise de polímeros orgânicos ou precursores de hidrocarbonetos a temperaturas abaixo de 1500°C . A natureza da matéria-prima e os estágios de preparação influenciam significativamente no desenvolvimento estrutural e nas propriedades finais (Winter e Besenhard, 1998). Alguns carbonos amorfos contêm quantidade expressiva de hidrogênio, ligado principalmente à superfície das partículas de carbono, o que impede a aplicação do termo “alótropo” a esses materiais em particular (Falcão e Wudl, 2007). Uma representação esquemática que ilustra a desordem no posicionamento dos átomos de carbono quando este se encontra na forma amorfa é apresentado na Figura 20c.

O carvão mineral não pode ser considerado como uma forma alotrópica de carbono em virtude da grande quantidade de impurezas que apresenta em sua estrutura, mas está mais próximo ao carbono amorfo do que dos demais alótropos devido à variabilidade dos estados de hibridização e das ligações observadas em seus átomos de carbono.

3.5.2.4. Grafeno

O grafeno é uma lâmina planar com um átomo de espessura, formada unicamente por átomos de carbono com hibridização sp^2 . O termo *grafeno* foi cunhado em 1962, a partir da combinação de *grafite* com o sufixo *-eno* para descrever folhas de carbono de camada única.

O grafeno é o elemento estrutural básico de alguns dos alótropos do carbono, como o grafite e os fulerenos, e pode ser considerado como a “mãe” de todas as formas grafíticas. Ele pode ser embrulhado de maneira esférica, assumindo a forma de uma *bucky-bola*, enrolado na forma de nanotubos ou empilhado na forma de grafite (Figura 19).

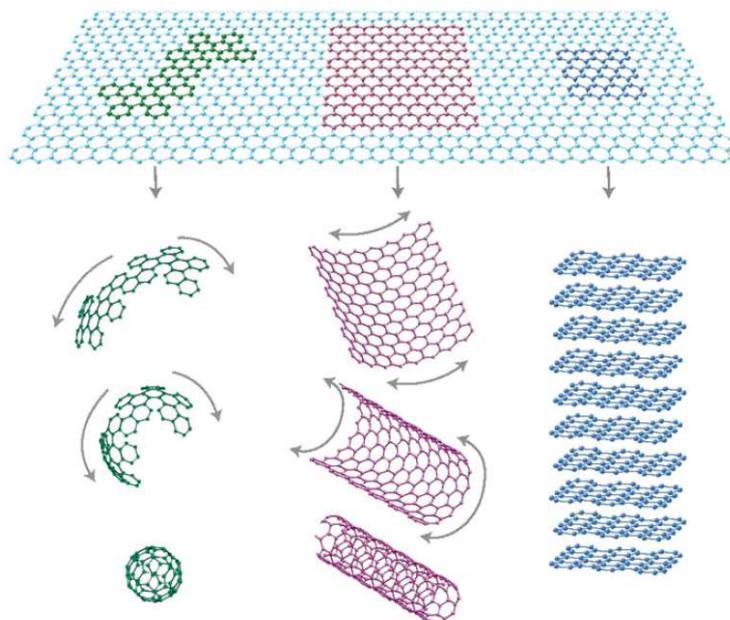


Figura 19. O grafeno é a forma “mãe” de certos alótropos do carbono. Ele pode ser embrulhado na forma de uma bucky-bola (a), enrolado na forma de um nanotubos (b) ou empilhado na forma de grafite (c) (Fonte: Ren *et al.*, 2013).

Algumas aplicações em potencial do grafeno são na detecção de gases de molécula simples devido à sua estrutura 2D, em transistores, circuitos integrados, eletrodos condutores transparentes, bem como em células solares, ultracapacitores e biodispositivos, devido à suas propriedades eletrônicas, óticas, térmicas e mecânicas (Geim e Novoselov, 2007).

3.5.2.5. Fullerenos

O último alótropo do carbono é chamado de fulereno, e está restrito à escala nanométrica. As diferentes formas nas quais os fulerenos se apresentam estão diretamente associadas ao grafeno. A Figura 20 apresenta as principais estruturas da família dos fulerenos, como o fulereno esférico (bucky-bola) (20d), fulerenos elipsoidais (20e) e nanotubos de carbono (20f), bem como a dos demais alótropos do carbono já mencionados. Com o avanço da nanotecnologia e nanoengenharia, os fulerenos vem mostrando cada vez mais aplicações (Ren *et al.*, 2013).

A existência do C_{60} , nanoesferas formadas por 60 átomos de carbono, foi proposta em 1970 e detectadas pela primeira vez na fuligem de lâmpadas de arco-voltaico à base de carbono, em 1985 (Kroto *et al.*, 1985). Posteriormente, C_{60} foi encontrado em vários ambientes, como em rochas (Buseck *et al.*, 1992) e no espaço (Cami *et al.*, 2010). C_{60} é a mais simples das bucky-bolas, com cada átomo de carbono ligado covalentemente a outros três átomos de

carbono (Figura 20d). O diâmetro do C_{60} é de aproximadamente 1 nm. A dureza das bucky-bolas é maior que a do diamante, o que sugere aplicações como revestimentos poliméricos para aumentar a resistência mecânica (Ren *et al.*, 2013). Outros tipos de bucky-bolas vem sendo desenvolvidas para a administração de drogas específicas nos locais afetados (Ösawa, 2002).

Além do C_{60} esférico, fulerenos elipsoidais já foram observados na natureza e detectados em laboratório, como o C_{70} (Figura 20e), C_{72} , C_{76} e C_{84} . Fulerenos icosaédricos, como o C_{540} , também já foram observados (Adams *et al.*, 1992).

Nanotubos de carbono (inicialmente chamados de bucky-tubos) são fulerenos cilíndricos e alongados, com diâmetros na casa dos nanômetros e comprimentos de alguns micrômetros e até milímetros. Os átomos de carbono em um nanotubo estão ligados trigonalmente entre si, e correspondem a uma lâmina de grafeno curvada e que forma um cilindro oco. Tais estruturas são únicas e apresentam algumas propriedades extraordinárias, como alta resistência à tração, alta ductilidade, elevada estabilidade térmica e química, tornando-os relevantes para muitas aplicações (Ebbesen, 1997; Dresselhaus *et al.*, 2001). Os nanotubos podem ser categorizados em nanotubos de parede simples, parede dupla e parede múltipla, dependendo da quantidade de camadas de grafeno que apresentam.

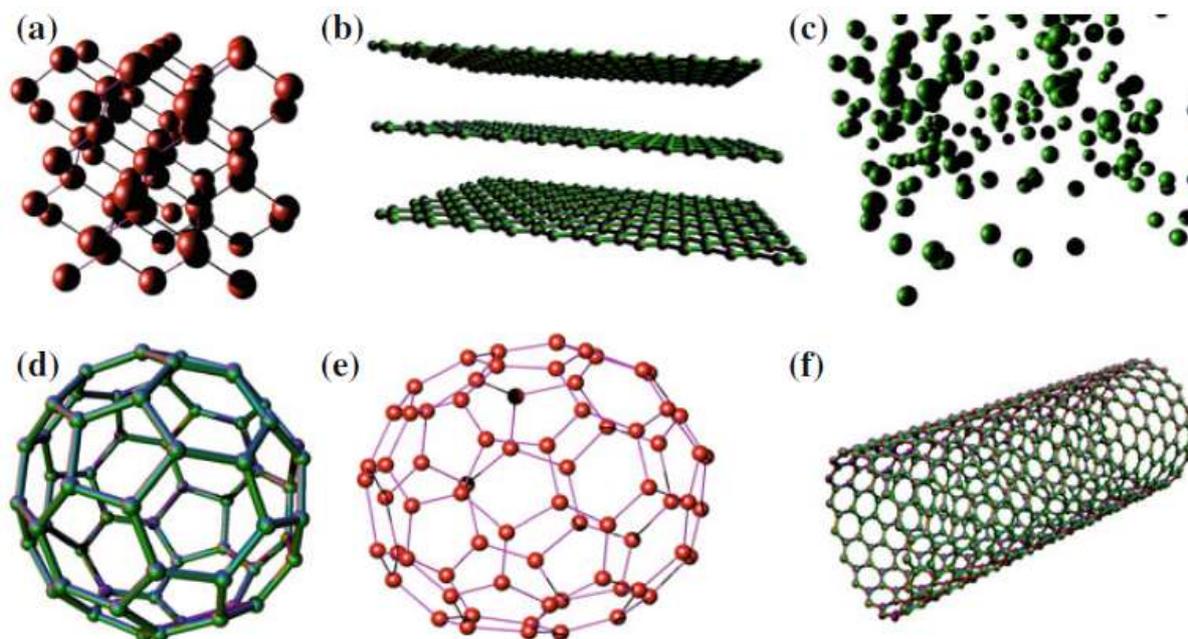


Figura 20. Os alótropos do carbono. No diamante, carbonos com hibridização sp^3 estão ligados em um arranjo tetraédrico (a). Na grafite, os átomos tem hibridização sp^2 e se ligam em um arranjo hexagonal; as camadas individuais são ligadas por forças de van der Waals (b). No carbono amorfo, os átomos estão arranjados aleatoriamente (c). No fulereno esférico C_{60} , os átomos tem hibridização sp^2 (assim como nos demais fulerenos) e se ligam em pentágonos e hexágonos (d). Fulereno elipsoidal C_{70} , onde os átomos se arranjam em uma formação elíptica (e). Fulereno tubular, ou nanotubos de carbono (Fonte: Ren et al., 2013).

Considerando-se o foco deste estudo, a seguir se discute em maior profundidade a grafite e suas propriedades.

3.5.3. Propriedades e características da grafite

As propriedades térmicas e acústicas da grafite são altamente anisotrópicas, uma vez que o som se propaga muito mais rapidamente ao longo dos planos empilhados de grafeno do que entre os planos. A estabilidade térmica da grafite e sua condutividade elétrica e térmica permitem seu amplo uso na fabricação de eletrodos e materiais refratários de aplicação em altas temperaturas. No entanto, em temperaturas acima de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e na presença de oxigênio a grafite se oxida prontamente, formando CO_2 (Hanaor et al., 2011).

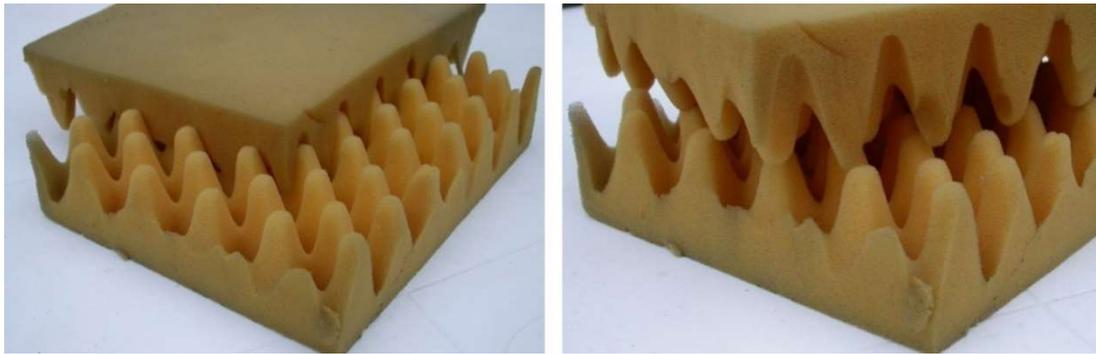
A condutividade elétrica da grafite se deve à existência de elétrons livres nas camadas de carbono. Esses elétrons estão livres para se mover e, portanto, são capazes de conduzir eletricidade. No entanto, a eletricidade é primariamente conduzida dentro do plano das camadas. Essa propriedade permite que a grafite seja usada em eletrodos e lâmpadas de arco

voltaico, por exemplo. Ainda, as propriedades da grafite em pó permitem que ela seja usada como sensor de pressão em microfones de carbono, por exemplo (Deprez e McLachlan, 1988).

A grafite também é utilizada industrialmente pelas suas propriedades lubrificantes. Historicamente, atribuiu-se às propriedades lubrificantes da grafite unicamente à natureza frágil de seu acoplamento interlamelar, realizado por forças de van der Waals (Lavrakas, 1957). No entanto, estudos de Watanabe *et al.* (2000) mostraram que, no vácuo, as propriedades de lubrificação da grafite ficam comprometidas, devido às condições hipóxicas do ambiente. Essa observação levou à hipótese de que a lubrificação da grafite está associada à presença de fluidos entre as camadas, como ar e água, que seriam naturalmente adsorvidos do ambiente. Essa hipótese, entretanto, foi refutada por estudos que mostraram que ar e água não são adsorvidos pelas camadas (Yen e Schwickert, 2004). Atualmente, estuda-se o papel que o efeito de superlubricidade pode ter com relação à lubricidade do grafite.

A superlubricidade é um fenômeno no qual o coeficiente de atrito entre dois materiais atinge valores muito próximos a zero. Esse fenômeno ainda é pouco compreendido, porém previsões teóricas e observações experimentais definem a superlubricidade, de maneira geral, como o fenômeno que ocorre quando duas superfícies apresentam estruturas cristalinas em contato dito incomensurável, o que significa que os arranjos cristalinos estão orientados de tal modo que apenas uma mínima proporção dos átomos em uma superfície entram em contato com a superfície oposta, gerando coeficientes de atrito extremamente reduzidos, na ordem de 10^{-4} (Hirano e Shinjo, 1990; Hirano *et al.*, 1997; Erdemir e Martin, 2007; Müser, 2015).

Estudos realizados por Dienwiebel *et al.* (2004) comprovaram a ocorrência do fenômeno de superlubricidade entre duas superfícies de grafite. O arranjo hexagonal planar da grafite associado à existência dos orbitais p perpendiculares a esse plano garante à grafite uma paisagem atômica de morro-e-vale, similar a uma caixa de ovos. Quando duas superfícies de grafite estão em contato dito comensurável, ou seja, com suas estruturas de morro-e-vale encaixadas, a força de fricção é relativamente alta (Figura 21a). Quando essas mesmas superfícies se encontram desalinhadas (contato do tipo incomensurável), a fricção é excepcionalmente reduzida (Figura 21b), similarmente a maneira como duas caixas de ovos deslizariam mais facilmente uma sobre a outra quando estão rotacionadas uma com relação à outra.



(a)

(b)

Figura 21. Simulação de duas superfícies atômicas de grafite em contato comensurável, que apresenta maior coeficiente de atrito (a) e em contato incomensurável onde as estruturas de morro-e-vale não se alinham (devido à rotação de uma superfície em relação à outra) e o coeficiente de atrito assume valores extremamente reduzidos (b).

Observações de superlubricidade em grafite em microescala foram reportadas por Liu *et al.* em 2012, ao cisalhar uma superfície quadrada de grafite com alguns micrômetros de diâmetro, e observar a auto-retração da camada cortada. Essa observação, que é reproduzível mesmo sob condições ambientais normais, desloca o interesse em superlubricidade de um tópico principalmente acadêmico, acessível apenas sob condições altamente idealizadas, para uma com aplicações práticas para dispositivos micro e nanomecânicos.

A grafite se divide em duas categorias primárias: grafite natural e grafite sintética. A grafite natural pode ser subdividida em três tipos principais: floco, amorfa e de veio cristalino. Cada tipo tem características específicas e é formado em um diferente ambiente geológico.

➤ *Grafite em floco*

Grafite em floco é uma forma natural de grafite tipicamente encontrada como flocos discretos, cujas dimensões variam de 50 a 800 μm de diâmetro e 1 a 150 μm de espessura. Esta forma de grafite apresenta elevado grau de cristalinidade, o que garante alta condutividade elétrica e térmica e densidade real próxima à teórica.

A grafite em flocos é utilizada em diversas aplicações, como na metalurgia do pó, em placas bipolares de células de combustível, revestimentos, materiais refratários, moderadores de fricção, condutores elétricos, aplicações gerais de lubrificante, lápis, compostos de borracha e outros sistemas poliméricos avançados. Graus comerciais de pureza variam de 80 a 99,9% de carbono, e tamanhos de floco de 2 a 800 μm (Pierson, 1993; Asbury Carbons, 2018a).

➤ *Grafite amorfa*

Grafite amorfa é um mineral que é encontrado na natureza na forma de bandas, formadas pelo metamorfismo de camadas de carvão mineral do tipo antracito. Apesar do nome, a grafite amorfa não é verdadeiramente amorfa, mas sim uma forma microcristalina de grafite (Asbury Carbons, 2018a).

O termo amorfo é associado a essa forma de grafite natural porque os grãos que compõem o mineral não formam faces cristalinas visíveis ao olho nu, apresentando um arranjo anédrico em vez do euédrico característico das outras formas de grafite natural. Nessa forma de grafite, o material *rom* (run-of-mine) se encontra na forma de partículas pequenas de cerca de 1 cm diâmetro, até nódulos maiores, com 10 cm de diâmetro (Pierson, 1993; Asbury Carbons, 2018a).

➤ *Grafite de veio*

Grafite de veio é uma forma natural de carbono pirolítico (carbono sólido depositado a partir de uma fase fluida). A morfologia desse tipo de grafite varia de pequenos flocos para partículas finas, acicular para partículas médias e grãos e nódulos para partículas mais grosseiras. Como o nome sugere, essa forma de grafite ocorre na natureza na forma de veio. A espessura dos veios varia de 1 a 150 cm e a granulometria do material minerado a partir deles varia de um pó fino até nódulos com cerca de 10 cm de diâmetro (Pierson, 1993).

Essa é a forma de grafite convencional com o maior grau de cristalinidade, de modo que a grafite de veio é extensivamente utilizada em aplicações que se beneficiem desse maior grau de cristalinidade, como motores ou geradores elétricos e outros componentes que carreguem corrente elétrica.

Em aplicações relacionadas à fricção, a grafite de veio é empregada em freios e embreagens mais avançadas. Outras aplicações incluem a maioria das que utilizam a grafite em floco. O grau de pureza comercial varia de 80 a 99% carbono, com granulometria de 3 µm a alguns centímetros (Asbury Carbons, 2018a). A Figura 22 apresenta a estrutura das principais formas em que a grafite é encontrada na natureza.

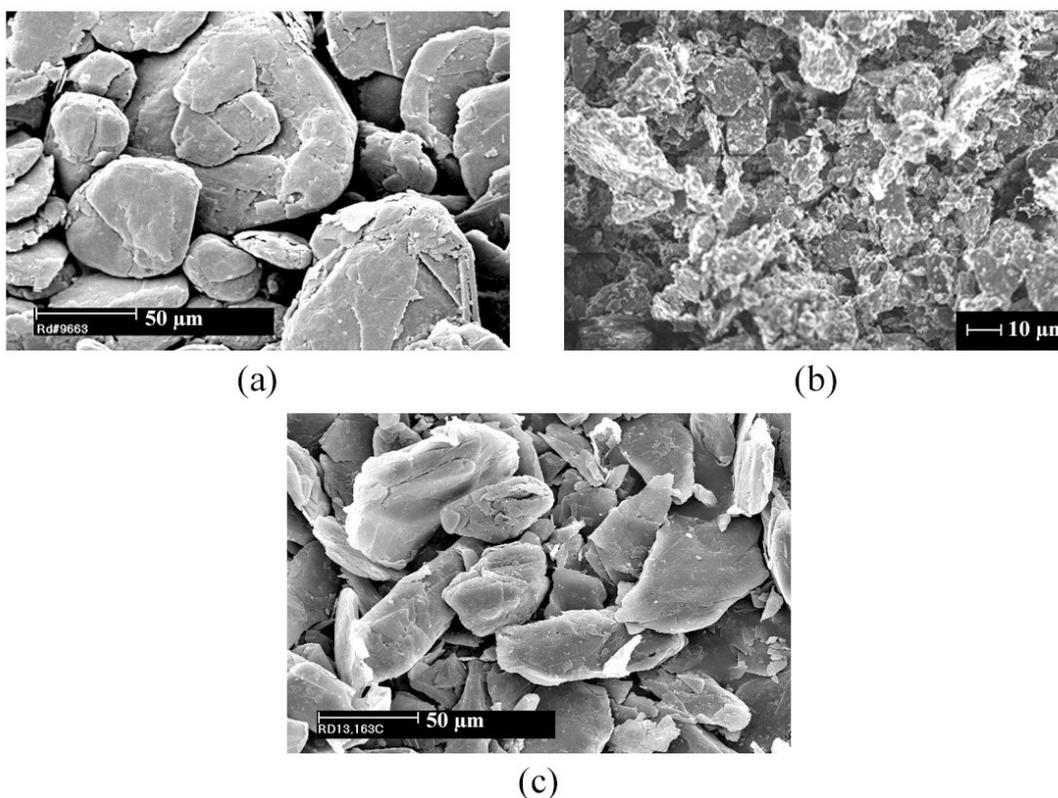


Figura 22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de grafite em floco (a), amorfa (b) e de veio (c) (Fonte: Asbury Carbons, 2018a).

A grafite sintética pode ser dividida em muitos tipos, dependendo da forma do carbono precursor usado para sintetizar a grafite e do tratamento térmico a que ele foi submetido. Usualmente, é fabricada por meio do tratamento do carbono amorfo em altas temperaturas. Nos Estados Unidos, a principal matéria-prima utilizada na fabricação de grafite sintética é o coque de petróleo e o alcatrão de carvão betuminoso (um subproduto da produção de coque e gás a partir do carvão), materiais que são compostos de formas de carbono facilmente grafitizáveis. (Asbury Carbons, 2018a).

O processo de fabricação consiste em diversas etapas de mistura, moldagem e cozimento, seguidas de tratamento térmico na faixa de temperatura de 2500°C a 3000°C. Essas temperaturas elevadas são necessárias para acionar a transformação de fase sólido-sólido do carbono amorfo em grafite. A morfologia da maioria das grafites sintéticas varia de pequenos flocos em pós finos a grãos e agulhas irregulares em produtos mais grosseiros. Essa elevada temperatura de processamento promove uma significativa redução da concentração de impurezas, por meio da volatilização de impurezas como enxofre, nitrogênio, hidrogênio, a maioria dos óxidos metálicos e todos os componentes orgânicos originalmente presentes na matéria-prima (Pierson, 1993).

Como resultado desse tratamento térmico, virtualmente todos os produtos de grafite sintético têm alta pureza. A granulometria da grafite sintética comercialmente disponível varia de pós com cerca de 2 µm até pedaços maiores com cerca de 2 cm. A pureza fica tipicamente acima de 99% de carbono. As aplicações da grafite sintética incluem produtos que lidam com fricção, fundição, carbonos elétricos (condutores), células de combustível, revestimentos, processos eletrolíticos, compostos de borracha e plástico e aplicações de perfuração.

Independentemente do tipo, todos os materiais grafiticos compartilham certas características inerentes, como reflexo da estrutura atômica e arranjo cristalográfico de átomos de carbono no cristal de grafite. Propriedades como lubrificidade, condutividade térmica, condutividade elétrica, cor e etc., são todas constantes quando consideradas para um único cristal de grafite. No entanto, quando cristais simples ou policristais se combinam para formar partículas macroscópicas como pós, flocos, nódulos ou pedaços maiores de grafite, essas propriedades apresentam mudanças que refletem a maneira como os cristais microscópicos são organizados em partículas macroscópicas. A orientação dos cristais em relação aos domínios vizinhos, condições de fronteira dos grãos e etc., contribuem para as propriedades globais do sólido ou pó, que podem ser muito diferentes das do cristal perfeito. Esse arranjo de cristais e policristais, assim como a pureza de um determinado material de grafite, é o que dá às grafites de diferentes tipos suas respectivas propriedades. Essas diferenças resultam na variação das características de desempenho observadas para diferentes materiais de grafite (Asbury Carbons, 2018a).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais, equipamentos, procedimentos de análises e processos empregados neste trabalho. O estudo foi realizado com foco na problemática de uma forjaria de grande porte localizada no Município de Charqueadas, que produz peças automotivas. Um esquema ilustrando as diferentes etapas do estudo é apresentado na Figura 23.

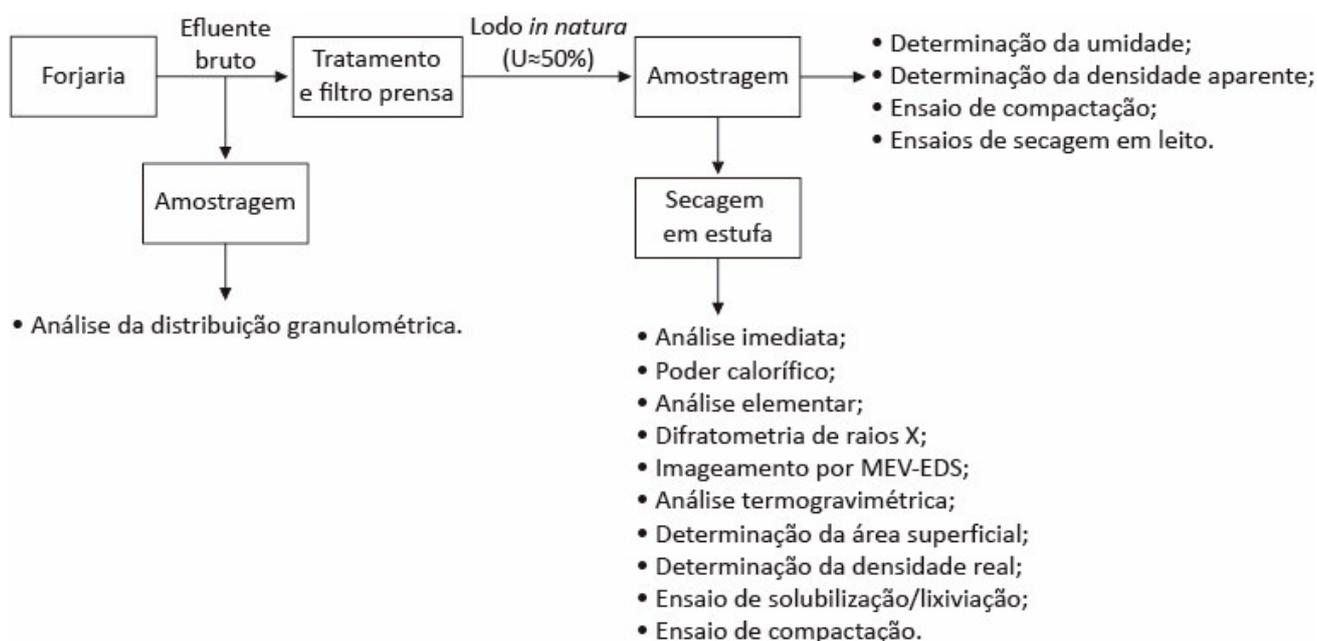


Figura 23. Etapas da pesquisa.

4.1. Amostras

As amostras de efluente bruto utilizadas na análise de distribuição granulométrica foram coletadas na entrada da estação de tratamento de efluentes, quando as prensas operavam com lubrificante aquoso. A amostragem foi realizada de forma composta, com alíquotas coletadas nos diferentes turnos de operação da forjaria. A coleta de amostras líquidas foi realizada de acordo com a NBR 9898 (ABNT, 1987).

As amostras de lodo estudadas nesse trabalho foram oriundas do tratamento físico-químico do efluente da forjaria. O tratamento do efluente consiste na adição de polialumínio cloreto (PAC), ajuste de pH com NaOH, floculação com o auxílio de um polímero catiônico e subsequente decantação. O efluente clarificado segue para lagoas aeradas e o lodo decantado passa por um filtro prensa.

As amostras de lodo foram coletadas na saída do filtro prensa, em diferentes turnos de operação da ETE, embaladas de modo a manter o nível de umidade e enviadas para o laboratório. No total, oito amostras diferentes foram obtidas dessa maneira. A Figura 24 mostra as placas do filtro prensa sendo abertas para remoção da torta (a) e o aspecto da torta de lodo fora do filtro prensa (b).



Figura 24. Remoção da torta de lodo filtrada das placas do filtro prensa da empresa (a). Aspecto do lodo de forjaria após processamento em filtro prensa (b).

Foram realizadas análises com amostras de combustíveis sólidos tradicionais, a fim de se comparar o seu comportamento térmico e composições químicas elementares e imediatas com os de amostras do lodo grafitico. Os combustíveis de referência usados foram:

- Finos de carvão vegetal (moinha) de acácia-negra (*Acacia mearnsii*), proveniente do Rio Grande do Sul;
- Carvão mineral do tipo subbetuminoso, minerado no Rio Grande do Sul;
- Uma amostra de antracito, extraído no Peru pela empresa Carobras e fornecido pelo Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS;
- Coque de petróleo, fornecido por uma empresa siderúrgica brasileira.

Todas as amostras estavam na forma de pó e com granulometria superior a 250 μm (60 mesh). Dessa maneira, foi possível determinar com quais desses tipos de combustível o lodo mais se assemelhava.

4.2. Equipamentos

Os equipamentos empregados neste estudo estão listados a seguir, na Tabela 3.

Tabela 3 – Equipamentos que foram empregados no presente estudo.

Equipamento	Marca	Modelo
pHmetro	PHTEK	PHS-3E
Chapa de aquecimento	Jung	400
Balança analítica	Bioscale	-
Agitador magnético	Tecnal	E085
Estufa	De Leo	009
Forno Mufla	Quimis	-
Bomba a calorimétrica	IKA	C2000 Basic
Câmera fotográfica	Sony	NEX-3
Osiose reversa	Mac Clean	90APGE BUBE
Microscópio eletrônico de varredura	EVO MA10	Carl Zeiss
Tensiômetro	Kruss	8451
Analizador CHNS	Elementar	Vario Macro
Granulômetro a laser	Cilas	1180
Termobalança	Netzsch	SAT 409 PC Luxx
Difratômetro de Raios-X	Siemens	D5000
Cone de Ihmoff	Proambiente	-
ICP-MS	Perkin Elmer Sciex	Elan DRC 1006 II
ICP-OES	Perkin Elmer Sciex	Optima 4300 DV

4.3. Métodos de Análises

Após o recebimento no laboratório, as amostras de lodo foram quarteadas e submetidas às seguintes análises:

- Distribuição granulométrica;
- Análise imediata:
 - Teor de umidade;
 - Teor de cinzas;
 - Matéria volátil;
 - Carbono fixo;
- Poder calorífico;
- Densidade;
- Análise elementar;
- Difração de raios x;

- MEV-EDS;
- Análise termogravimétrica;
- Área superficial;
- Ensaios de solubilização e lixiviação.

A seguir, as metodologias de cada uma dessas análises serão descritas, bem como o preparo prévio realizado na amostra, quando necessário.

4.3.1. Análise da distribuição granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica das partículas que compõem o lodo foi feita no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS, a partir da análise de três diferentes amostras do efluente bruto. O procedimento empregado foi por difração de raios laser em um analisador de partículas *Cilas Particle Size Analyser 1180*.

4.3.2. Análise imediata

A análise imediata é um ensaio laboratorial de resultado rápido que permite a determinação de alguns dos parâmetros de caracterização da qualidade de materiais carbonosos, como os teores de umidade, de cinzas e de matéria volátil. Outro parâmetro de interesse associado à análise imediata é o carbono fixo, calculado por diferença. Esses resultados são geralmente expressos em base seca.

Teor de umidade total

O teor de umidade foi determinado por meio de análise gravimétrica, realizada em estufa a 60°C até massa constante, conforme anexo da NBR 6457 (ABNT, 1986). As amostras “in natura” foram homogeneizadas e, em seguida, alíquotas de 1 g, pesadas em balança analítica, foram colocadas em cadinhos de alumínio previamente secos e pesados. Após a pesagem dos cadinhos com a amostra, os cadinhos foram colocados em estufa, à temperatura de 60°C. Esse valor de temperatura é o recomendado na NBR 6457 para amostras com significativo teor de matéria orgânica, a fim de que essas não sejam volatilizadas e sua massa contabilizada no cálculo da umidade.

Após um período fixo de tempo, as amostras foram retiradas da estufa e arrefecidas à temperatura ambiente, em dessecador, submetidas a nova pesagem e recolocadas na estufa. Esse processo foi repetido até que fosse obtida massa constante. A diferença entre as massas

antes e após a secagem representa o teor de umidade. Essa informação foi utilizada na conversão para base seca dos teores de cinzas e de matéria volátil.

Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas das amostras de lodo foi feita de acordo com a NBR 8289 (ABNT,1983). Nesse procedimento, alíquotas de 1 g de lodo seco foram pesadas em balança analítica, colocadas em cadinhos de porcelana, previamente calcinados e com massa conhecida, e encaminhadas a um forno tipo mufla em temperatura ambiente. A seguir, elevou-se a temperatura do forno até 850°C e, atingida essa temperatura, aguardou-se uma hora.

Após isso, os cadinhos foram retirados e brevemente colocados para esfriar sobre superfície termicamente resistente até perderem a coloração avermelhada, sendo em seguida colocados em dessecador. Atingida a temperatura ambiente, os cadinhos foram novamente pesados. O teor de cinzas é a proporção mássica de material que permaneceu no cadinho após a combustão (Cz %). A massa perdida pelo processo de aquecimento compõe o que é definido como perda ao fogo (Pf %).

Matéria volátil

A quantidade de matéria volátil (MV) presente no material foi determinada conforme orienta a ASTM D3175–18. A análise consistiu em levar 1 g de amostra, dentro de um cadinho de quartzo com tampa de massa conhecida, a um forno tipo mufla, pré-aquecido a 950°C, durante 7 minutos. Após o resfriamento do cadinho com a amostra, efetuou-se nova pesagem.

Carbono fixo

A determinação do carbono fixo (C_{fixo}) das amostras foi feita pela diferença, em base seca, entre o percentual total de massa e o percentual de cinzas e matéria volátil.

4.3.3. Poder Calorífico

A determinação do poder calorífico superior (PCS) foi conduzida em bomba calorimétrica adiabática, conforme a norma ASTM D2015–00. O procedimento consistiu na colocação da amostra em um cadinho de quartzo, inserido em um cilindro que, por sua vez, foi imerso em água com temperatura e volume conhecidos. O cilindro foi preenchido por oxigênio puro industrial (pureza de 99,5%) a uma pressão de 30 bar e, então, foi realizada a combustão

da amostra. O poder calorífico da amostra foi calculado através da medição do acréscimo da temperatura da água dentro da bomba. A bomba calorimétrica usada nesta análise foi da marca IKA modelo C2000 Basic.

Calculou-se o poder calorífico inferior (PCI) a partir do PCS e conhecendo-se o teor de umidade e a concentração de hidrogênio do combustível por meio da Equação 1 (Loo e Koppejan, 2008):

$$PCI = PCS \cdot \left(1 - \frac{w}{100}\right) - 2,444 \cdot \frac{w}{100} - 2,444 \cdot \frac{h}{100} \cdot 8,936 \cdot \left(1 - \frac{w}{100}\right) \quad (1)$$

onde: PCI = poder calorífico inferior em MJ/kg (base seca)

PCS = Poder calorífico superior em MJ/kg (base seca)

w = teor de umidade do combustível (% base úmida)

h = concentração de hidrogênio no combustível (% base seca)

2,444 = diferença de entalpia entre água gasosa e líquida, a 25°C;

8,936 = M_{H_2O} / M_{H_2} ; i.e. a razão de massa molecular entre H₂O e H₂;

O cálculo do PCI, usualmente, não leva em consideração a umidade do ar de combustão inserido no sistema.

4.3.4. Análise elementar – CHNS

A determinação da concentração dos elementos C, H, N e S foi realizada conforme descrito na norma ASTM D5373–08. O analisador empregado foi da marca Elementar, modelo Vario MACRO, que mede as concentrações desses quatro elementos via condutividade térmica. De posse das concentrações (%) de C, H, N e S e do teor de cinzas da amostra em base seca, estima-se, por diferença, a concentração de oxigênio na amostra. Diferentemente do carbono fixo determinado pela análise imediata, o carbono medido pela análise elementar inclui o carbono da matéria volátil da amostra. Essas análises foram realizadas em parceria com o Laboratório de Carvão e de Petrologia Orgânica da UFRGS.

4.3.5. Análise elementar – Metais, Fósforo e Cloretos

Os elementos metálicos foram analisados conforme o procedimento EPA 3050B (USEPA, 1996). As amostras foram secas em estufa a 60°C e passaram por método de abertura de amostra por digestão ácida e aquecimento em chapa elétrica a 95°C ± 5°C. A digestão de

aproximadamente 1 g de amostra foi efetuada por meio da adição de HNO₃ e H₂O₂ até o consumo completo da matéria orgânica, seguido da adição de HCl. As concentrações dos metais nesse meio aquoso foram determinadas por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES). A quantificação do elemento fósforo foi realizada por digestão úmida nítrico-clorídrico e análise por ICP OES. A concentração de cloretos foi medida por extração em água seguida de análise por titulometria, com titulante de nitrato de prata. Essas análises foram feitas pelo laboratório Econsulting Projetos e Consultoria Ambiental.

4.3.6. Difratometria de raios X

A análise de difração de raios X permite a identificação dos compostos cristalinos presentes em uma amostra sólida. De maneira geral, a técnica consiste na incidência de raios X monocromáticos e de comprimento de onda conhecidos sobre os planos cristalinos do material de interesse. Nesse estudo, a caracterização das amostras por difração de raios X foi realizada em um difratômetro marca Siemens (Bruker AXS), modelo D-5000 (θ - θ) equipado com monocromador curvado de grafite no feixe secundário e tubo de ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA e com comprimento de onda de 1,5418 Å. O intervalo angular analisado foi de 5 a 100° 2 θ com passo de 0,05°/1s utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e 0,2 mm no detector.

Três amostras de lodo seco e cominuídas em gral de porcelana até granulometria inferior a 325 mesh (44 μ m) foram submetidas à análise por difração de raios X, com o objetivo de se identificar outras fases minerais presentes no lubrificante além da grafite. Uma alíquota de lubrificante foi evaporada em estufa à 60°C e cominuída até atingir a granulometria requerida pela técnica de análise ($\Phi \leq 44 \mu$ m). Também foi submetida a essa análise os sólidos totais do lubrificante puro, obtida através da evaporação de uma amostra do lubrificante antes de ser utilizado nas forjas fornecida pela empresa.

4.3.7. MEV-EDS

O objetivo destas análises foi identificar a morfologia e a composição das partículas de lodo. Uma amostra de lodo seco foi destorroada e cominuída em gral de porcelana até atingir a granulometria de 60 mesh (250 μ m) e, então, observada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo MEV EVO MA10 da marca Carl Zeiss, com tensão de 10 kV. Paralelamente, foi conduzida uma análise elementar qualitativa por espectroscopia de energia

dispersiva (EDS), com um espectrômetro acoplado ao equipamento de MEV. O espectrômetro utilizado foi um modelo X-Act Oxford, com janela de 10 mm e detector SDD. Ambos os equipamentos pertencem ao Centro de Microscopia da Eletrônica da UFRGS.

Para a análise de EDS, que requer que a amostra se apresente em uma superfície lisa sob a qual possa incidir o feixe de raios X (Walck, 2013), uma alíquota da mesma amostra cominuída foi submetida à compactação em prensa hidráulica, sob uma pressão de 60 MPa, de modo a assumir a forma de um cilindro compacto e liso, mostrado na Figura 25. Uma das superfícies do cilindro foi então submetida a análise EDS.



Figura 25. Cilindro de lodo compactado a 60 MPa utilizado na análise de EDS.

4.3.8. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança Netzsch STA 409 PC Luxx, pertencente ao Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS. O equipamento é composto, basicamente, por um forno resistivo associado a uma balança analítica de elevada precisão, com entrada inferior e saída superior para o fluxo gasoso. Uma massa conhecida de amostra foi colocada em cadinho de alumina tipo prato, sustentado por um termopar e ligado ao braço da balança, de modo a registrar a variação de massa em função do tempo e da temperatura. A massa da amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg, com granulometria inferior a 200 mesh (74 μm). Foi realizado um teste de combustão no intervalo de temperatura entre 30 e 1000°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, com uma vazão de 50 mL/min de ar atmosférico, em uma atmosfera de igual composição. Um dos resultados fornecidos por essa análise é uma curva termogravimétrica, que mostra o intervalo térmico no qual ocorre a combustão do material e subsequente perda de massa associada.

Outra resposta fornecida pela análise termogravimétrica é a curva DTG, que corresponde à derivada da curva de perda de massa, ou à taxa de reação em função da temperatura (dm/dt). Essa curva permite determinar as temperaturas de início (T_i) e de fim (T_f)

da combustão, bem como a temperatura onde a reatividade (ou taxa de reação) do material é máxima (T_{\max}).

4.3.9. Área Superficial

A área superficial das amostras foi determinada pelo método BET (Brunauer *et al.*, 1938), através do emprego de equações de isotermas. A partir da equação de isoterma, determinou-se o número necessário de moléculas para formar uma monocamada e, com uma estimativa da área ocupada pela molécula, pode-se calcular a área específica da amostra. Este método também fornece uma avaliação da porosidade do material e foi realizado pela empresa Nacional do Grafite.

4.3.10. Densidade

A densidade real do lodo após secagem e destorroamento em gral de porcelana foi determinada por meio de picnometria.

A densidade aparente do lodo *in natura*, logo após a saída do filtro prensa, foi estimada através da pesagem direta em balança analítica de volumes conhecidos de lodo, obtidos através do corte das placas de lodo fresco em formatos prismáticos cujo volume pode ser facilmente calculado, conforme a norma ASTM C559–05, que orienta quanto à medição de densidade aparente de peças/artigos de carbono e grafite.

A densidade do lodo compactado a diferentes pressões também foi calculada conforme a norma ASTM C559–05. As análises foram realizadas no LTM.

4.3.11. Ensaio de Solubilização e Lixiviação

Foram realizados, também, ensaios de solubilização e lixiviação conforme as NBR 10004, 10005 e 10006 (ABNT, 2004a; ABNT, 2004b; e ABNT, 2004c), com o objetivo de classificar o lodo de acordo com sua periculosidade. Os ensaios e subsequentes análises dos elementos presentes foram realizados pelo laboratório Econsulting Projetos e Consultoria Ambiental.

4.4. Ensaio de secagem a céu aberto

Com o objetivo de promover uma maior remoção de umidade do lodo, uma etapa adicional de desidratação do lodo foi estudada. Amostras de lodo obtidas na saída do filtro

prensa foram dispostas em bandejas e colocadas ao sol, de modo a simular um leito de secagem. Foi utilizada uma bandeja plástica com as seguintes dimensões aproximadas: 8 cm de altura, 32 cm de comprimento e 24 cm de largura. A bandeja foi preenchida com lodo saído do filtro prensa, espalhado de forma a preencher a totalidade da base da bandeja, e com altura equivalente à espessura das placas que são removidas do filtro prensa. A camada de lodo em cada ensaio apresentava altura/espessura de 2,8 cm, comprimento de 26 cm e largura de 18 cm, e massa de lodo utilizada em cada ensaio foi de 1400 g e 1600 g.

A bandeja de lodo foi colocada em ambiente externo das 8h às 17h e, após esse horário, recolocada dentro do laboratório. Em caso de evento de chuva, a bandeja foi recolhida e abrigada dentro do laboratório até o fim da precipitação. Alíquotas do lodo foram coletadas diariamente e seu teor de umidade determinado, com o objetivo de se determinar a variação da umidade com o tempo, bem como o intervalo de tempo necessário para se promover uma redução significativa do teor de umidade do lodo. Variáveis meteorológicas de interesse, como temperatura, umidade do ar e média de radiação solar (kJ/m^2) durante os dias de secagem foram obtidas a partir da página do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

4.5. Ensaio de compactação

Amostras de lodo foram submetidas à compactação em uma prensa hidráulica de 15 toneladas da marca Ribeiro (Figura 26), com o objetivo de se estudar a redução do volume e o aumento de densidade como maneiras de se reduzir o custo associado ao transporte e à disposição final do lodo.



(a)



(b)



(c)

Figura 26. Equipamentos utilizados nos ensaios de compactação: prensa de 15 toneladas (a); sistema de compactação montado (b); e componentes da matriz isolados (c).

Amostras de lodo destorroado e com teor de umidade conhecido foram prensadas em diferentes pressões de compactação, de modo a se determinar o comportamento da densidade do material dentro desse intervalo de pressões.

Também foram compactadas amostras do lodo *in natura* (após a saída do filtro prensa) e após os ensaios de desidratação em leito de secagem, sem destorroamento e com teores de umidade conhecidos.

A determinação da densidade do lodo para cada pressão de compactação foi feita por meio da pesagem, em balança analítica, e da medição, com paquímetro, do diâmetro e altura dos cilindros de lodo gerados após cada prensagem.

4.6. Análise estatísticas dos dados

A determinação das variáveis estatísticas de interesse, como média e desvio padrão, para o estudo foi realizada no software Microsoft Excel 2013.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises de caracterização, processamento e aproveitamento energético do lodo do efluente da forjaria.

5.1. Caracterização do lodo

A quantidade gerada do lodo em estudo está atrelada ao ritmo de produção da forjaria e subsequente geração do efluente grafitico. A Tabela 4 apresenta as principais informações referentes ao volume de geração, umidade e densidade do lodo *in natura* (logo após filtração em filtro prensa)

Tabela 4 – Volume de geração, umidade e densidade do lodo “in natura” produzido a partir do tratamento do efluente de forjaria quando se emprega lubrificante grafitico em base água (valores médios fornecidos pela empresa).

Parâmetro	Valor médio
Geração de efluente de forjaria	88 m ³ /mês
Geração de lodo <i>in natura</i>	11,2 m ³ /mês
Umidade do lodo <i>in natura</i>	48,5 – 53,9%
Densidade do lodo <i>in natura</i>	1310 kg/m ³
Geração de lodo seco	6765 – 7557 kg/mês

A seguir, serão apresentados os resultados das análises de caracterização do lodo grafitico realizadas nesse estudo.

A granulometria das partículas que constituem o lodo foi determinada através da técnica de difração de raios laser, realizada em três diferentes amostras de efluente bruto. A granulometria das partículas foi determinada no efluente bruto, uma vez que, após o tratamento, as partículas se encontravam aglomeradas e, após secagem, assumiam a forma de torrões. Os valores individuais e médios da distribuição de diâmetro das partículas nas três amostras de efluentes analisadas estão apresentados na Tabela 5 e as curvas de distribuição de tamanhos de partículas para cada amostra analisada estão no Anexo A. Nota-se que, em média, 80% das partículas encontra-se dentro da faixa granulométrica compreendida entre 1,8 e 14,2 μm . O D_{50} (diâmetro pelo qual 50% das partículas passam) foi determinado em 5,9 μm e o $D_{\text{médio}}$ (pela técnica de difração de Fraunhofer) em 7,1 μm . Esses dados estão relativamente próximos da distribuição granulométrica fornecida pelo fabricante do lubrificante, que indica um $D_{\text{médio}}$ de 4 μm .

Tabela 6 – Fases cristalinas identificadas e aproximação semiquantitativa para a amostra A1.

Fase	Ficha Cristalográfica	Aproximação Semiquantitativa (%)
Grafite (C)	01-089-3854*	51
Cristobalita (SiO ₂)	01-089-8487*	36
Magnetita (Fe ₂ O ₃)	96-101-1166**	10
Wustita (FeO)	96-901-3428**	3

* ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

** COD – Crystallography Open Database

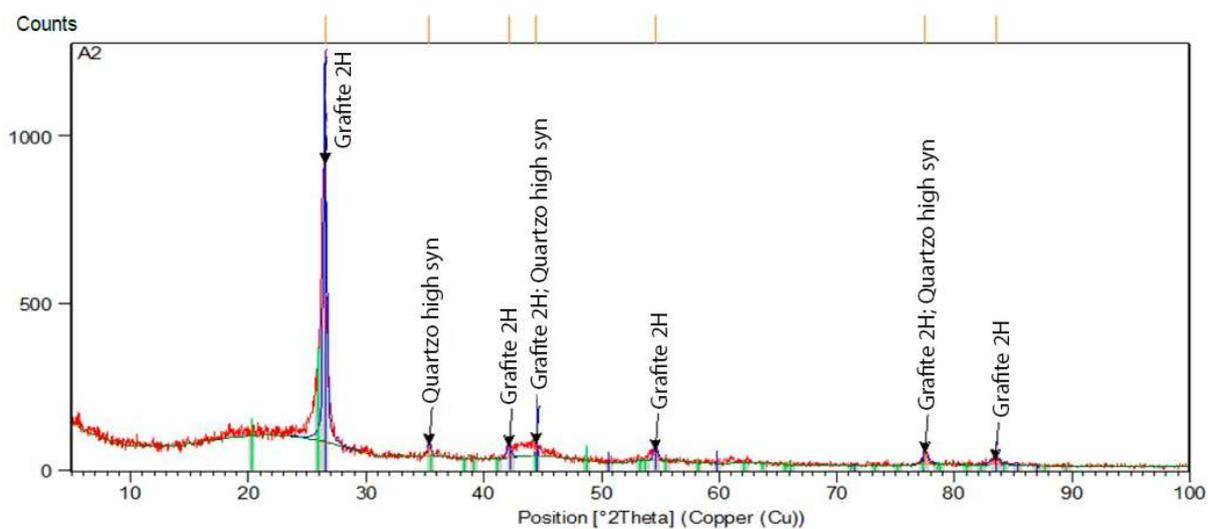


Figura 28. Difratoograma mostrando as principais fases cristalinas detectadas na amostra de lodo A2.

Tabela 7 – Fases cristalinas identificadas e aproximação semiquantitativa para a amostra A2.

Fase	Ficha Cristalográfica	Aproximação Semiquantitativa (%)
Grafite (C)	01-089-7213*	89
Quartzo (SiO ₂)	01-089-3433*	11

* ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

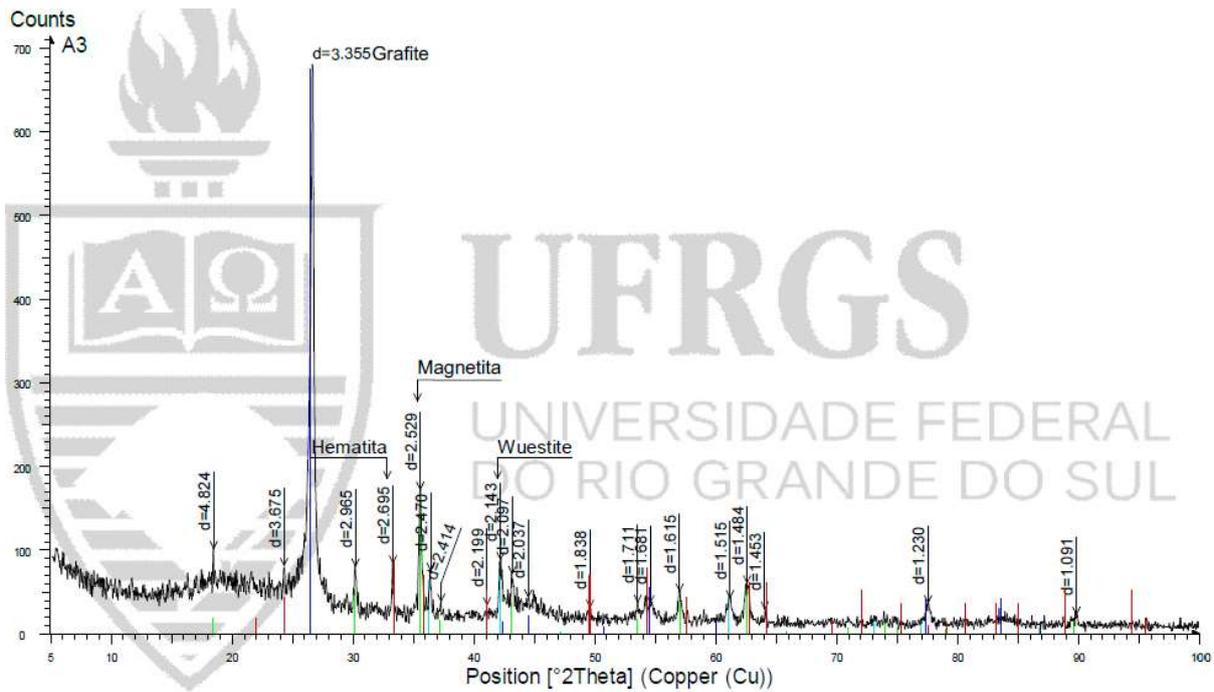


Figura 29. Difratoograma mostrando as principais fases cristalinas detectadas na amostra de lodo A3.

Tabela 8 – Fases cristalinas identificadas e aproximação semiquantitativa para a amostra A3.

Fase	Ficha Cristalográfica	Aproximação Semiquantitativa (%)
Grafite (C)	00-012-0212*	83
Hematita (Fe ₂ O ₃)	00-002-0919*	10
Magnetita (Fe ₂ O ₃)	01-079-0417*	4
Wustita (FeO)	01-074-1882*	3

* ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

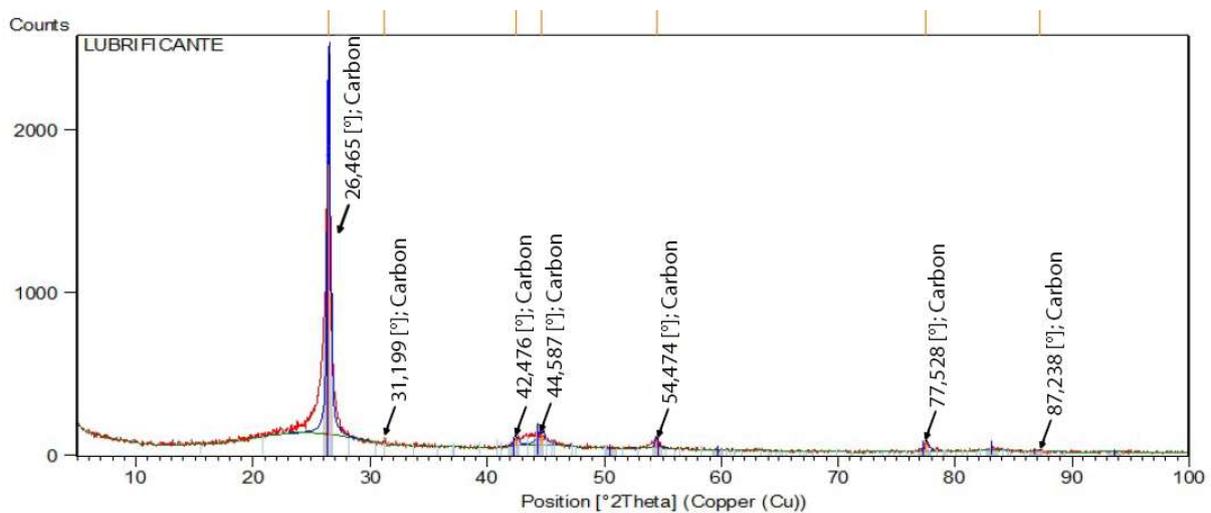


Figura 30. Difratoograma mostrando as fases cristalinas detectadas na amostra de lubrificante.

Tabela 9 – Fases cristalinas identificadas e aproximação semiquantitativa para a amostra de lubrificante.

Fase	Ficha Cristalográfica	Aproximação Semiquantitativa (%)
Grafite (C)	00-041-1487*	100

* ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

Todas as três amostras de lodo apresentaram a grafite como sua fase cristalina predominante, associada a óxidos de silício e ferro, em menores proporções. A amostra A1 apresentou, além da grafite, cristobalita, magnetita e wustita. A amostra A1 foi atípica no que diz respeito à concentração de outras substâncias além da grafite, apresentando apenas 50% de grafite em sua composição. Essa composição incomum é confirmada pela análise imediata, que será discutida adiante, e provavelmente se deve à contaminação do efluente da forjaria com algum outro efluente ou material. A amostra A2 apresentou em sua composição cristalina apenas a grafite e o quartzo (SiO₂), nas proporções de 89 e 11%, respectivamente. A amostra A3 apresentou grafite, hematita, magnetita e wustita, nas proporções de 83, 10, 4 e 3%.

O difratograma dos sólidos do lubrificante antes de passar pelo processo de forjamento indicou a presença apenas de carbono, na forma de grafite, o que é condizente com o esperado com base nos estudos anteriores realizados sobre esse material (Thiesen, 2016; Reckziegel, 2017). Assim, a presença de sílica se deve, provavelmente, à mistura do efluente grafitico com as águas de lavagem do piso da forjaria. A presença dos óxidos de ferro está provavelmente associada à partículas de ferro que se desprendem de peças, matrizes e das próprias prensas. Esses resultados corroboram a hipótese de que o lodo é predominantemente composto por carbono, na forma de grafite, o que coloca a recuperação energética desse material como uma opção de aproveitamento promissora.

A análise imediata é uma técnica que fornece uma avaliação rápida de alguns dos parâmetros de interesse para materiais combustíveis, como carvões, biomassas e outros resíduos. Na Tabela 10 estão os resultados da análise imediata e de poder calorífico de oito amostras diferentes do lodo grafitico, incluindo o teor de umidade higroscópica das amostras após secagem inicial e destorroamento, utilizada no cálculo do poder calorífico inferior, conforme mostrado na Equação 1. A média e desvio padrão calculados desconsiderou os valores da amostra A1 devido à sua característica diferenciada em comparação com as demais amostras, característica corroborada pela análise de DRX.

Tabela 10 – Resultados da análise imediata de oito amostras do lodo.

Parâmetro	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	Média	Desv. Pad.
Cz bs* (%)	56,37	14,33	32,24	20,49	10,69	13,87	21,39	18,21	18,74	7,08
MV bs (%)	31,40	29,07	38,14	28,95	10,59	13,37	8,96	7,76	19,55	12,21
C _{fixo} bs (%)	12,23	56,60	29,62	50,56	78,72	72,76	69,65	74,03	61,71	17,35
Umidade (%)	2,78	2,69	2,33	2,70	5,16	4,02	2,95	2,13	3,14	1,08
PCS (MJ/kg)	12,1	26,6	22,4	25,0	25,0	24,3	24,5	26,2	24,9	1,4
PCI (MJ/kg)	-	25,9	-	24,4	-	23,3	23,8	25,6	24,6	1,1

* bs = base seca

A partir dos valores médios e com base na ASTM D388–12, referente à classificação (ou *rank*) de carvões minerais, o lodo grafitico pode ser comparado a um carvão betuminoso com alto teor de voláteis classe A, em termos de concentração de carbono fixo. Quando se considera seu teor de matéria volátil, o lodo sobe de categoria, sendo comparável a um carvão betuminoso com baixo de teor de voláteis. É importante ressaltar que a norma se refere apenas à classificação de carvões minerais e, mesmo assim, não consegue abranger todas as combinações e tipos de carvão (Osborne, 2013).

A Tabela 11 apresenta os valores médios dos parâmetros da análise imediata do lodo grafitico (última coluna da Tabela 10), juntamente com os resultados da análise imediata de quatro amostras de combustíveis sólidos tradicionais: carvão vegetal (CV), carvão mineral brasileiro (CB), antracito (ANT) e coque de petróleo (CP), para fins comparativos:

Tabela 11 – Resultados da análise imediata de combustíveis sólidos tradicionais e valor médio do lodo grafitico.

Parâmetro	CV	CB	ANT	CP	Lodo
Cz bs* (%)	0,58	33,73	11,22	0,14	18,74
MV bs (%)	31,61	27,80	6,48	8,36	19,55
C _{fixo} bs (%)	67,81	38,47	82,30	91,50	61,71
Umidade (%)	9,31	5,28	5,29	0,73	3,14
PCS (MJ/kg)	23,7	20,6	-**	36,4	24,9
PCI (MJ/kg)	21,5	19,5	-	36,1	24,6

* bs = base seca

** Não foi possível medir o poder calorífico do antracito devido à pequena quantidade de amostra disponível.

Observa-se que o lodo possui concentração de cinzas e matéria volátil inferiores às da amostra de carvão mineral, bem como poder calorífico e teor de carbono fixo superior. Esses resultados sugerem que o lodo pode apresentar um desempenho melhor que o carvão mineral brasileiro para a produção de energia. Contudo, as amostras de antracito e coque de petróleo apresentaram teores de cinza e de matéria volátil menores e teores de carbono fixo acima dos valores encontrados no lodo. Quando comparado à amostra de carvão vegetal, o lodo apresentou menor teor de matéria volátil, maior teor de cinzas, menor teor de carbono fixo e poder calorífico na mesma ordem de grandeza.

Outro parâmetro importante para a determinação da viabilidade de recuperação energética de um material é a concentração dos elementos C, H, N, S e O. Essa caracterização foi realizada em cinco amostras diferentes do lodo (A2, A4, A6, A7 e A8) e em quatro amostras de combustíveis sólidos tradicionais. Na Tabela 12 estão os resultados da caracterização das amostras de lodo e, na Tabela 13, a concentração média desses elementos de forma comparativa com os demais combustíveis sólidos. A concentração de oxigênio foi calculada por diferença a partir do teor de cinzas em base seca e das concentrações de C, H, N e S.

Tabela 12 – Concentrações dos elementos C, H, N, S e O no lodo e em amostras de combustíveis tradicionais.

Elemento	A2	A4	A6	A7	A8	Média	Desv. Pad.
C (%)	73,44	69,56	72,97	70,73	79,52	73,24	3,85
H (%)	2,91	2,66	1,40	0,64	0,46	1,61	1,13
N (%)	0,39	0,36	0,45	0,21	0,20	0,32	0,11
S (%)	0,85	0,53	0,53	0,33	0,26	0,50	0,23
O (%)	8,09	6,41	10,79	6,70	1,35	6,67	3,44

Tabela 13 – Concentrações dos elementos C, H, N, S e O nos combustíveis sólidos tradicionais e valor médio do lodo grafitico.

Elemento	CV	CB	ANT	CP	Lodo
C (%)	72,20	49,95	82,72	93,35	73,24
H (%)	3,52	3,65	1,50	3,84	1,61
N (%)	0,87	0,53	0,41	1,52	0,32
S (%)	0,19	0,93	0,89	0,99	0,50
O (%)	22,64	11,21	3,26	0,16	6,67

Em relação ao carvão mineral brasileiro, o teor de carbono é consideravelmente superior, além de concentrações inferiores dos elementos nitrogênio e enxofre, o que corresponde a um processo de combustão associado a uma menor emissão de SO_x e NO_x, nocivas ao meio ambiente e à saúde humana. O teor de hidrogênio do lodo grafitico também é inferior ao da amostra de carvão mineral, de modo que, durante a combustão, haverá uma menor geração de água e, conseqüentemente, menor perda de energia na forma de calor latente.

Percebe-se, também, que o teor de carbono do lodo é relativamente semelhante ao da amostra de carvão vegetal analisada o que sugere que, dependendo do processo onde este é empregado, o lodo grafitico poderia ser previamente misturado ao carvão vegetal possivelmente sem prejuízo ao processo de combustão.

As amostras de antracito e coque de petróleo apresentaram um conteúdo de carbono superior ao do lodo. Porém, as concentrações de enxofre e nitrogênio também são superiores no antracito e no coque de petróleo. Assim, o material estudado pode ser considerado em processos blendagem, inclusive em processos que exijam materiais mais ricos em carbono, como na produção de ferro-gusa em alto-forno ou como agente redutor em outros processos industriais.

Nesta questão, deve-se considerar que a massa produzida do lodo na ETE de forjaria é baixa, de modo que a incorporação do lodo em um processo de co-combustão seria em uma proporção relativamente baixa, com mínimas alterações nas propriedades do combustível original. Contudo, essa prática, sob a ótica da forjaria, é fundamental para a meta de resíduo zero a ser destinado a aterros industriais.

As amostras A2, A4 e A6 foram submetidas à análise termogravimétrica. O comportamento da perda de massa em função do tempo e da temperatura de aquecimento do lodo (Figura 31) podem ser comparados com os do carvão vegetal (Figura 32), carvão brasileiro (Figura 33), antracito (Figura 34) e coque de petróleo (Figura 35).

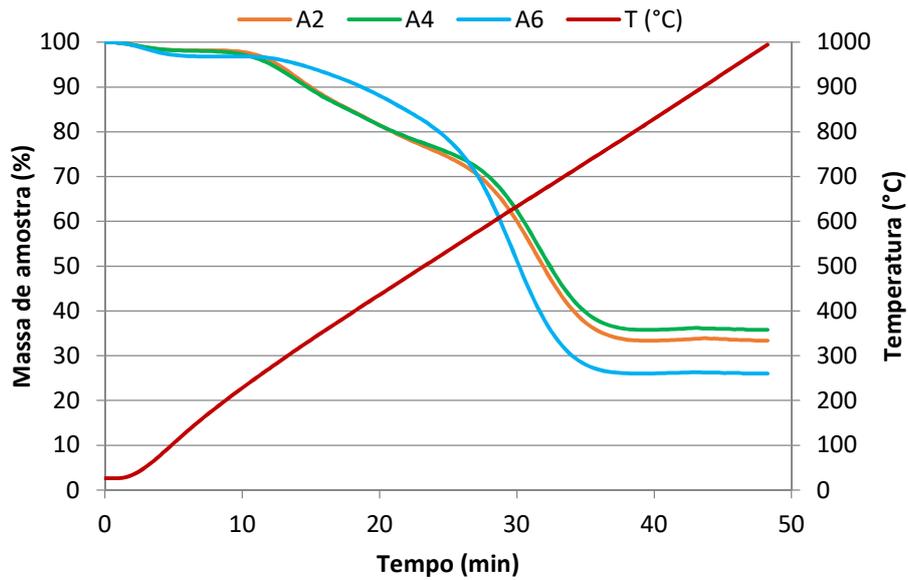


Figura 31. Análise termogravimétrica das amostras de lodo grafitico A2, A4 e A6.

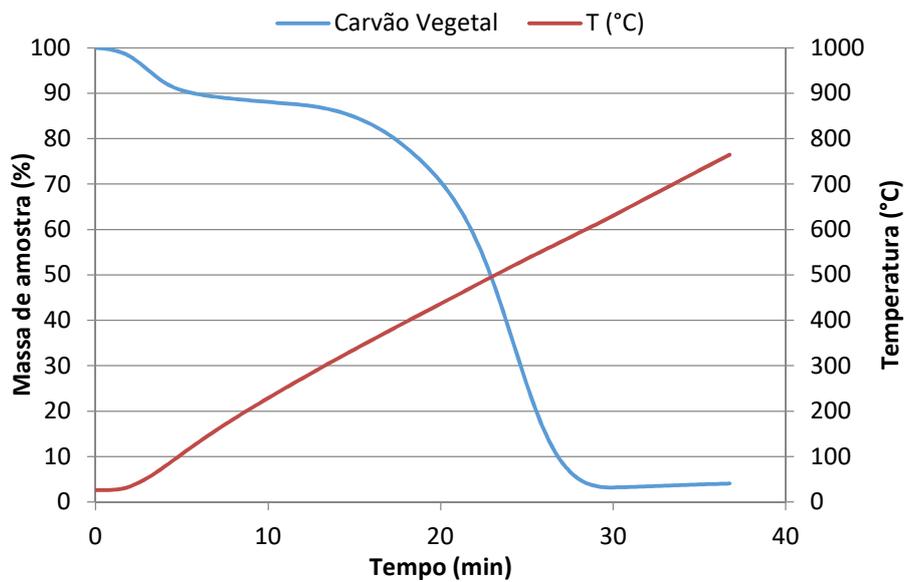


Figura 32. Análise termogravimétrica da amostra de carvão vegetal.

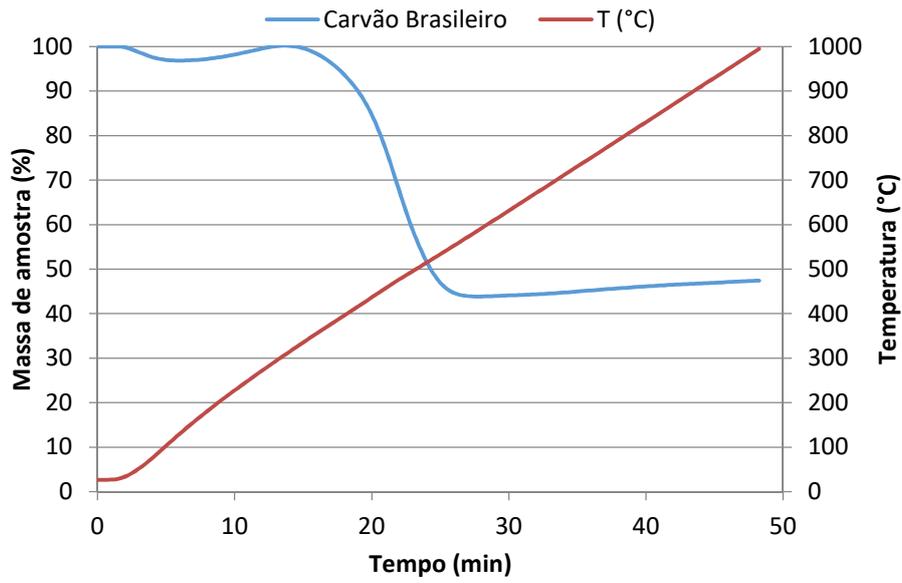


Figura 33. Análise termogravimétrica da amostra de carvão mineral brasileiro.

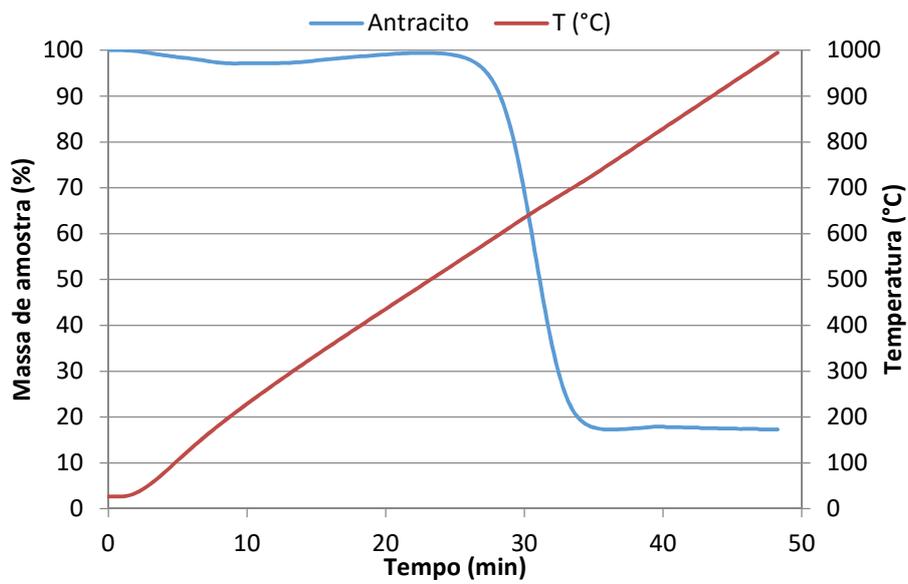


Figura 34. Análise termogravimétrica da amostra de antracito.

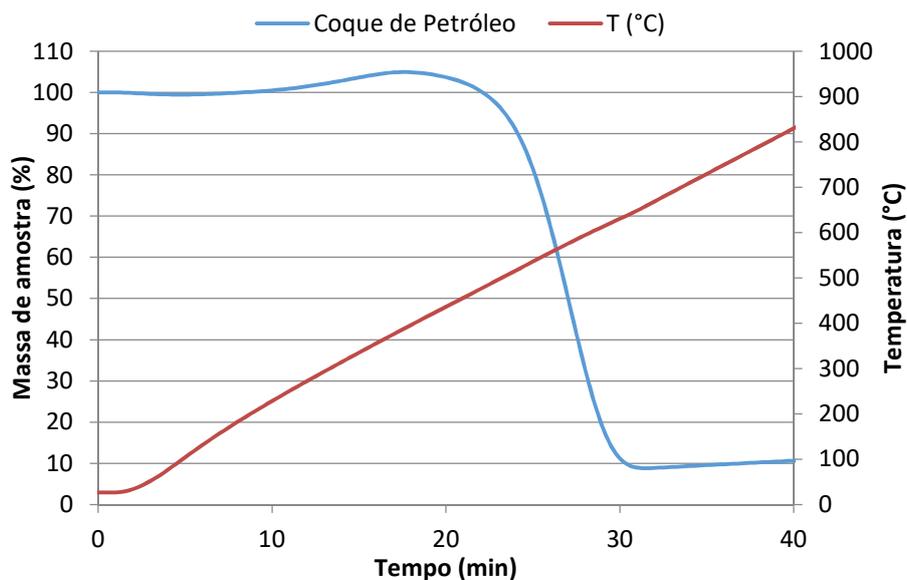


Figura 35. Análise termogravimétrica da amostra de coque de petróleo.

Como esperado a partir da análise imediata, o percentual de amostra residual não queimada é menor que a registrada na amostra de carvão mineral extraída no RS, porém superior ao observado na amostra de antracito. Contudo, verifica-se que a perda de massa das amostras de lodo se inicia em temperaturas na faixa de 250–300°C, inferiores às observadas para as amostras de carvão mineral local e de antracito, cujas perdas de massa significativas começam a ser observadas a partir das temperaturas de 370°C e 580°C, respectivamente. Essa diferença na faixa de temperatura de combustão observada nas amostras de carvão mineral local e de antracito é comum. Segundo Rubiera *et al.* (2002), carvões de menor qualidade (ou *rank*) tendem a apresentar menores temperaturas de combustão, quando comparados com carvões de maior qualidade. Supõe-se que essa perda inicial de massa das amostras de lodo esteja associada à combustão do polímero usado na etapa de floculação do efluente, de óleos adsorvidos do efluente e de impurezas oriundas da lavagem dos pisos da forjaria e das próprias prensas que se misturam à corrente de efluente. Quando a temperatura atinge a faixa de 550–600°C, tem início uma perda de massa mais acentuada, provavelmente associada à combustão da porção carbonosa/grafítica do lodo, uma vez que ocorre na mesma faixa térmica onde se dá a decomposição da amostra de antracito, rica em carbono e com menor teor de impurezas. Outra semelhança do lodo com a amostra de antracito é observada quando a temperatura atinge os 700–750°C, onde ambos os materiais estabilizam sua perda de massa e chegam ao fim de seu processo de combustão.

A amostra de carvão vegetal, de maneira semelhante ao lodo, apresentou perda de massa em duas etapas distintas, inicialmente em torno dos 80°C e, posteriormente, próximo dos 350°C. Diferentemente das demais amostras, começou a perder massa em temperaturas mais reduzidas, e encerrou sua combustão em torno da temperatura de 650°C, apresentando um teor residual de amostra entre 3 e 4%, consideravelmente inferior ao das amostras de lodo, que variou de 25 a 35%.

A perda de massa da amostra de coque de petróleo teve início após os 450°C, aproximadamente e, de maneira similar ao antracito e ao carvão mineral brasileiro, se deu em uma única etapa, indicando uma maior homogeneidade do material. Apresentou uma massa de amostra residual na faixa de 10%, inferior às amostras de lodo e um indicativo de um combustível de melhor qualidade.

Nota-se que a massa de amostra residual nos testes termogravimétricos é maior, para todas as amostras de lodo e de combustíveis tradicionais, que o teor de cinzas fornecido pela análise imediata. Essa diferença pode ocorrer, em parte, devido à pequena massa de amostra utilizada na termogravimetria, cerca de 10 mg, enquanto que, na análise imediata, foram utilizadas cerca de 1 g. Dessa maneira, a reduzida massa de amostra na análise termogravimétrica é menos representativa da realidade do material. Somado a esse fator, há também a grande sensibilidade da termobalança, que opera em condições extremas de temperatura, o que pode ocasionar flutuações em suas leituras, como visto no caso da amostra de coque de petróleo e de carvão mineral tradicional, cujas massas passam de 100% nos momentos iniciais da análise.

Com o objetivo de se aprimorar a caracterização elementar do lodo, as amostras A7 e A8 tiveram sua composição analisada em relação a elementos metálicos (Tabela 14). Somado aos valores de CHNS, fósforo e cloretos, tem-se a distribuição elementar majoritária do material (Figuras 36 e 37).

Tabela 14 – Caracterização química elementar de duas amostras de lodo grafitico de forjaria.

Parâmetro	Amostra A7		Amostra A8	
	Teor (mg/kg)	Teor (%)	Teor (mg/kg)	Teor (%)
Carbono	-	70,73	-	79,52
Hidrogênio	-	0,64	-	0,46
Nitrogênio	-	0,21	-	0,20
Enxofre	-	0,33	-	0,26
Cloretos	3574,6	0,35746	3308,6	0,33
Fluoretos	< 0,05	-	< 0,05	-
Fósforo total	< 0,109	-	< 0,109	-
Alumínio	15956,5	1,59565	1564,0	0,1564
Arsênio	< 2,429	-	< 2,429	-
Boro	240,0	0,024	< 8,50	-
Cádmio	< 1,50	-	< 1,50	-
Cálcio	285,3	0,02853	275,3	0,02753
Chumbo	21,6	0,00216	16,8	0,00168
Cobalto	5,49	0,000549	4,99	0,000499
Cobre	167,7	0,01677	132,8	0,01328
Cromo	130,8	0,01308	75,4	0,00754
Ferro	47512,8	4,75128	44543,5	4,45435
Magnésio	83,2	0,00832	53,7	0,00537
Manganês	383,3	0,03833	222,7	0,02227
Mercúrio	< 100 µg/kg	-	< 100 µg/kg	-
Níquel	40,4	0,00404	23,9	0,00239
Potássio	199,2	0,01992	185,9	0,01859
Silício	< 107	-	< 107	-
Sódio	1810,2	0,18102	1756,9	0,17569
Zinco	60,2	0,00602	64,4	0,00644
Oxigênio	-	21,04	-	14,34
Total	-	100	-	100

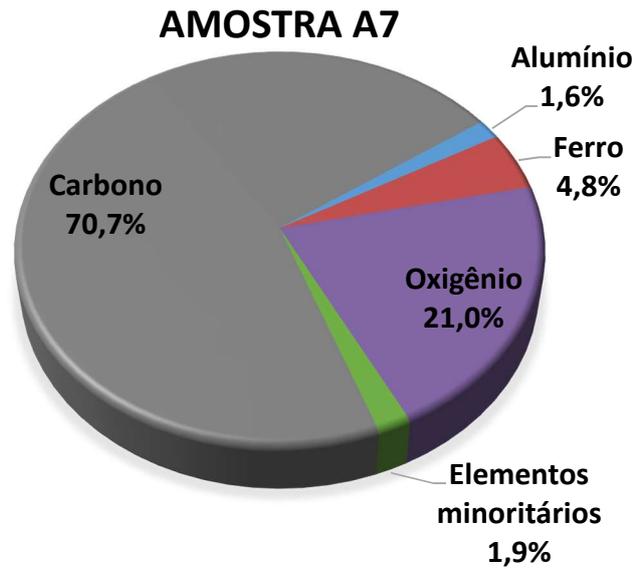


Figura 36. Representação esquemática dos principais elementos constituintes da amostra de lodo grafitico A7.

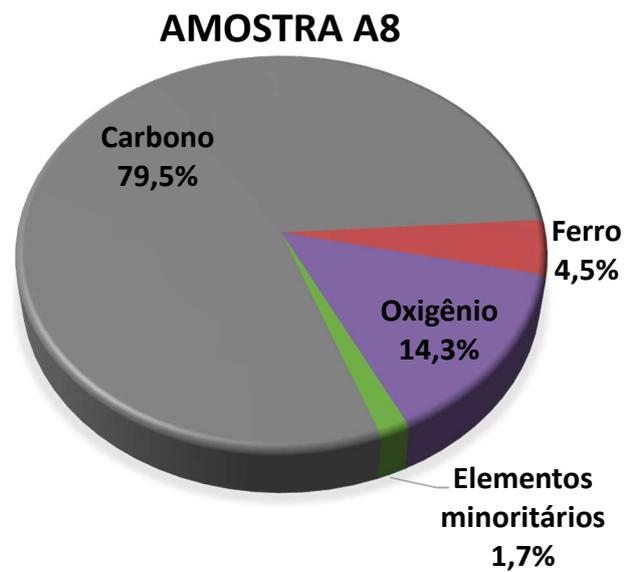


Figura 37. Representação esquemática dos principais elementos constituintes da amostra de lodo grafitico A8.

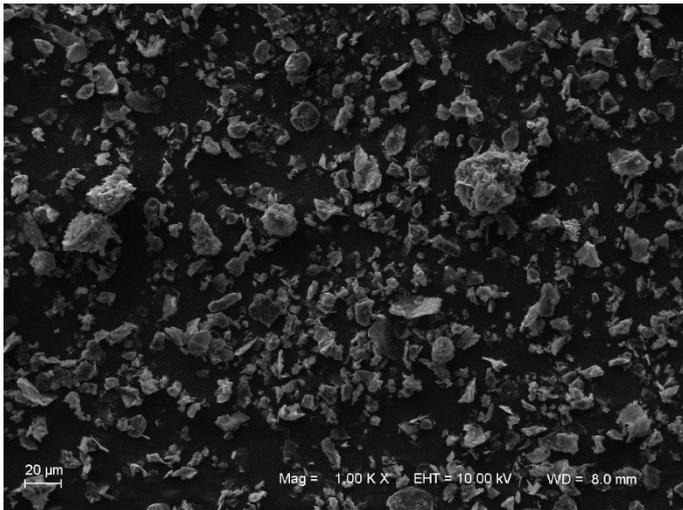
Na Amostra A7, verificou-se que apenas quatro elementos se apresentam em concentrações maiores que 1%, carbono, oxigênio, ferro e alumínio. A soma de todos os outros elementos, cuja concentração individual não ultrapassa a 1% do material, foram indicados no gráfico como “elementos minoritários”. Estes são: hidrogênio, nitrogênio, enxofre, cloretos,

fluoretos, fósforo, arsênio, boro, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, magnésio, manganês, mercúrio, níquel, potássio, silício, sódio e zinco.

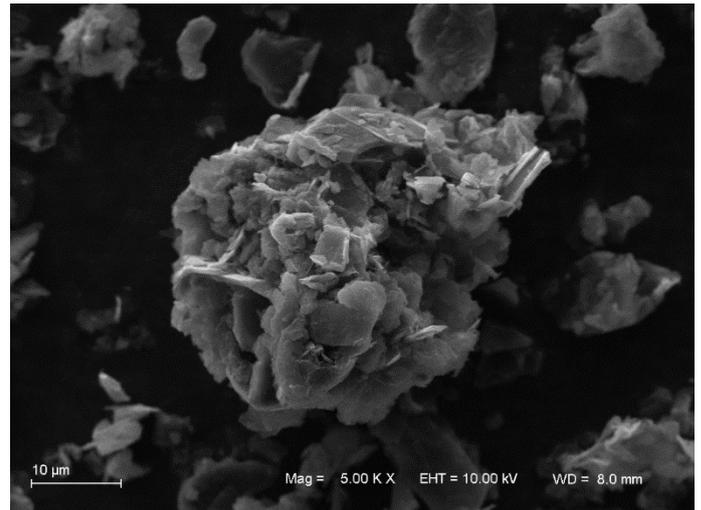
Já na amostra A8, a composição foi similar, porém a amostra A8 apresentou uma concentração de carbono superior (79,5%) a da amostra A7 (70,7%). Ainda, na amostra A8, o teor de alumínio foi menor (0,16%), de forma que foi agrupado aos demais elementos minoritários.

Em termos de sua origem, o carbono detectado corresponde à grafite, que constitui o componente majoritário do lubrificante. A presença do elemento ferro se deve a partículas despreendidas das peças, matrizes e prensas. Já o alumínio encontrado no lodo provavelmente está associado ao coagulante empregado no processo de tratamento do efluente, que é à base de PAC (polialumínio cloreto). O oxigênio presente no material está associado ao processo de oxidação da grafite, que é catalisado sob as altas temperaturas as quais a grafite é exposta durante o processo de forjamento.

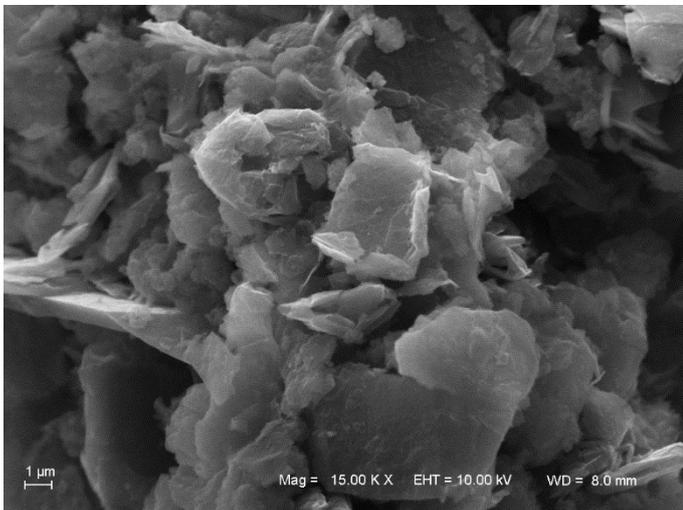
Com o objetivo de se determinar as características morfológicas da superfície das partículas que constituem o lodo, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Algumas das imagens obtidas através desta técnica, em níveis de magnificação crescentes são apresentadas na Figura 38.



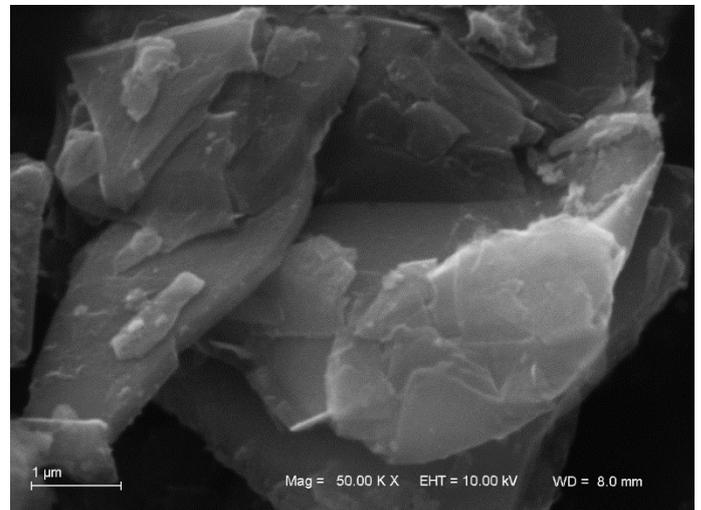
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 38. Imagens de MEV do lodo grafítico em diferentes níveis de magnificação: 1000x (a); 5000x (b); 15000x (c); e 50000x (d).

Percebe-se a semelhança entre as imagens acima e as apresentadas na revisão de literatura (Figura 22), em particular a da amostra de grafite em floco.

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) identificou os elementos carbono, oxigênio, ferro e alumínio, predominantemente, em consonância com os resultados da análise elementar. Além disso, o equipamento de EDS também identificou a presença de silício no lodo, elemento que não foi detectado na análise elementar do lodo feita por digestão ácida e análise em ICP. Isso é explicado pelo fato de que o método 3050B, metodologia aplicada na determinação dos elementos ambientalmente disponíveis, não dissolve silicatos. A presença de silício no lodo se deve, provavelmente, ao fato de que as águas de lavagens dos

pisos da forjaria se misturam ao efluente do processo de lubrificação, carregando consigo SiO₂ presente no chão da forjaria na forma de areia.

Na Figura 39 é apresentada uma imagem da superfície de um cilindro de lodo, gerada pelo MEV acoplado com o EDS e a partir da qual se obteve a composição elementar qualitativa de 5 regiões da amostra de lodo estudada. Essa composição elementar é apresentada na Tabela 15. É importante ressaltar, entretanto, que a composição elementar fornecida pela análise de EDS é apenas qualitativa, de modo que os valores apresentados na Tabela 15 são menos confiáveis que os apresentados na Tabela 14, associada à composição elementar medida em um ICP após digestão ácida do lodo.

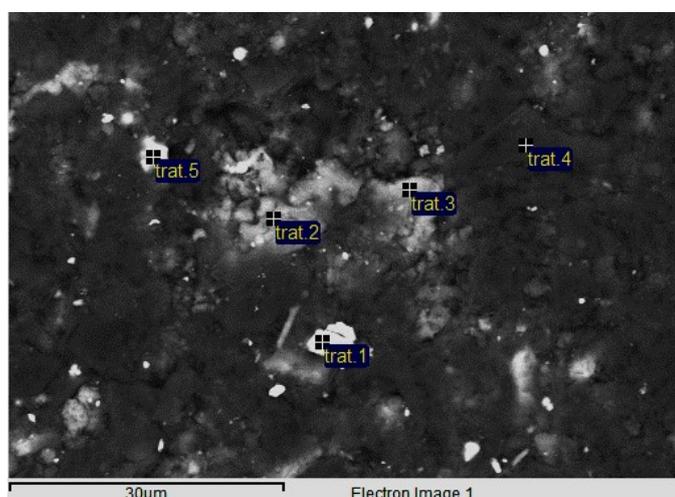


Figura 39. Imagem da superfície de um cilindro de lodo compactado, gerada por MEV-EDS (com magnificação de 5000x), com identificação dos pontos onde foram feitas medições qualitativas da composição elementar.

Tabela 15 – Composição elementar qualitativa das regiões da superfície de lodo mostradas na Figura 39.

Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Área total da imagem
C (%)	23,99	42,37	27,80	94,05	40,69	75,74
O (%)	32,28	37,56	49,98	1,51	14,41	15,70
Fe (%)	39,58	0,54	1,01	0,35	40,74	2,08
Al (%)	0,52	2,22	10,28	0,81	1,42	2,05
Si (%)	1,70	16,78	10,19	3,28	1,90	3,78
P (%)	1,76	-	-	-	0,26	-
S (%)	0,17	-	0,27	-	-	0,19
Cl (%)	-	0,20	0,48	-	0,19	0,24
Na (%)	-	0,33	-	-	0,39	0,21

Percebe-se que as regiões que apresentaram maior teor de ferro e alumínio são as mais claras, fenômeno associado a um maior número de elétrons refletidos. A última coluna da Tabela 15 apresenta a composição elementar média de toda a área representada na Figura 39. Essa composição média, ainda que apenas qualitativa, está bem próxima dos resultados obtidos pela composição elementar quantitativa feita por digestão ácida (Tabela 14), indicando o carbono como componente elementar majoritário, corroborando as demais caracterizações realizadas no lodo grafitico.

A densidade aparente do lodo *in natura* (logo após saída do filtro prensa) foi calculada em 1,31 g/cm³, conforme informado na Tabela 4. Nesta condição apresenta ainda uma alta quantidade de água contida (48,5 a 53,9%). A densidade real do lodo seco e destorroado, determinada por picnometria, foi determinada em 0,41 g/cm³.

A densidade teórica da grafite, calculada considerando-se apenas cristais perfeitos do mineral, é de 2,26 g/cm³. Nenhuma forma de grafite comercial, no entanto, apresenta densidade nesse valor, devido à presença de imperfeições na estrutura cristalina que diminuem sua densidade real, como vazios e poros ou deslocamentos entre os planos da grafite (Pierson, 1993). A densidade da grafite comercial depende dos parâmetros de seu processo de fabricação ou beneficiamento, bem como da aplicação pretendida, podendo variar de 0,15 a 1,88 g/cm³, com alguns usos exigindo densidades de até 2,25 g/cm³, no caso da grafite sintética pirolítica usada na construção de refletores de reatores nucleares (Criscione, 2000; Poco Graphite, 2015; Asbury Carbons, 2018b; Reade, 2018).

A densidade das espécies grafiticas pode ser controlada através do tratamento térmico, onde o aquecimento de materiais carbonosos (ou mesmo grafites de estrutura cristalina mais desordenada) alinha e aproxima as camadas de carbono (Figura 40), aumentando a densidade aparente da grafite (Poco Graphite, 2015).

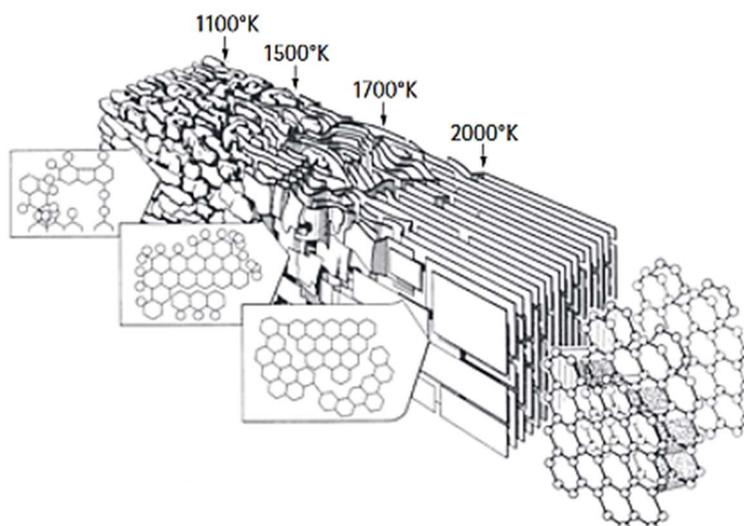


Figura 40. Representação esquemática da conversão de materiais carbonosos em grafite durante o tratamento térmico (Fonte: Poco Graphite, 2015).

Dessa maneira, materiais grafiticos de diferentes densidades são empregados em diferentes processos, podendo também ser previamente processados a fim de se adequarem a algum uso em particular.

A densidade de $0,41 \text{ g/cm}^3$ do lodo grafitico desidratado sugere que, após uma etapa adicional de desaguamento, esse material possa ser empregado em processos que utilizem grafite ou materiais carbonosos nessa faixa de densidade. Um exemplo de aplicação para grafites de menor densidade é a remoção de óleos via absorção. A densidade de grafites comerciais para essa aplicação, no entanto, é $0,20 \text{ g/cm}^3$ (Asbury Carbons, 2018b). Um processo que pode aproximar a densidade do lodo dos valores comerciais é a esfoliação da grafite, processo que aumenta a distância interplanar das camadas de grafite e que, conseqüentemente, diminui sua densidade. Estudos realizados por Inagaki *et al.* (2001), revelaram a eficiência de grafite esfoliado na sorção de óleos sobrenadantes em água, sugerindo a possibilidade de sua aplicação na remoção de contaminações oleosas oriundas de derramamentos ou vazamentos em corpos d'água.

A área superficial das partículas do lodo foi analisada (pelo método BET) em duas amostras, A7 e A8, e os valores encontrados foram $16,63$ e $14,71 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. De maneira análoga à densidade, a área superficial de materiais grafiticos varia de acordo com o uso pretendido. Similarmente ao indicado pelos resultados de densidade, grafites com área

superficial próxima aos valores medidos para o lodo podem ser empregados na absorção de óleos (Asbury Carbons, 2018c).

Por fim, uma amostra do lodo foi submetida à caracterização nos termos da NBR 10004 (ABNT, 2004a). O lodo grafítico não apresentou características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. Ainda, seu extrato lixiviado, obtido de acordo com a NBR 10005 (ABNT, 2004b), não apresentou teores de bário, fluoretos, arsênio, cádmio, chumbo, cromo, mercúrio, prata e selênio acima dos limites estabelecidos pela norma. No entanto, o extrato solubilizado do lodo, obtido conforme a NBR 10006 (ABNT, 2004c), apresentou teores de cloretos, sulfatos, alumínio, ferro e manganês acima dos limites estabelecidos pela norma, não podendo ser classificado como resíduo inerte. Sendo assim, o lodo grafítico foi classificado como RESÍDUO CLASSE II A – NÃO INERTE. O laudo de análise completo é apresentado no Anexo B.

Resíduos nessa categoria representam menores riscos para o meio ambiente e para a saúde humana, podendo ser manipulados de maneira mais simples e segura do que os resíduos perigosos (Classe I). Ainda, de acordo com a Resolução CONSEMA nº 372/2018, que regulamenta as atividades passíveis de licenciamento ambiental no RS, a atividade de coleta e transporte de resíduos sólidos Classe II A não requer licenciamento ambiental, diferentemente do transporte de resíduos sólidos Classe I (perigosos), categoria na qual estava classificado o lodo produzido pelo tratamento do efluente oleoso, gerado quando o lubrificante aplicado na forjaria era uma emulsão oleosa de grafite. Essa classificação do lodo grafítico como Classe II A diminui os custos e os riscos ambientais associados à sua manipulação, transporte e disposição.

5.2. Ensaio de desidratação adicional do lodo após filtro prensa

O lodo apresenta, mesmo após passagem pelo filtro prensa, na faixa de 48,5 – 53,9%, um alto teor de umidade. Assim, estudou-se uma etapa adicional de secagem, simulando o efeito que a disposição do lodo em um leito de secagem. O método de secagem em leitos foi o escolhido devido ao seu valor de investimento inicial relativamente baixo e sua simplicidade operacional, associado ao fato de que a empresa dispõe de áreas livres próximas à ETE onde se poderia, a princípio, construir um ou mais leitos de secagem.

Conforme descrito na metodologia, amostras de lodo *in natura* foram dispostas no fundo de bandejas e colocadas ao sol sobre um suporte metálico na área externa do laboratório (Figura 41c). A bandeja de lodo no início do teste é apresentada na Figura 41a. Durante o período de secagem, as rachaduras já existentes no lodo se aprofundaram, de modo que a camada relativamente homogênea de lodo se desfez, dando origem aos torrões com granulometria variada vistas na Figura 41b.



(a)



(b)



(c)

Figura 41. Bandeja de lodo no início do ensaio de secagem de lodo simulando leito de secagem (a); bandeja de lodo ao fim do período de secagem de 15 dias (b); bandeja de lodo na área externa do LTM, durante o período de secagem (c).

O teor de umidade medido diariamente no lodo durante o primeiro ensaio de secagem é apresentado na Figura 42, realizado entre os dias 03 e 18 de outubro. Durante os fins de semana e o feriado de 12 de outubro, não houve medição do teor de umidade, e o lodo permaneceu abrigado dentro do laboratório durante esses dias. Nesse ensaio, o teor de umidade inicial do lodo era de 48,5% e o final foi de 3,0%, conforme mostrado na Tabela 16. Na Tabela 16 também são apresentadas a temperatura e umidade média do ar durante o período, bem como a radiação solar acumulada por unidade de área durante o período em que o lodo esteve exposto ao sol, das 8h às 17h. É importante ressaltar que, ainda que o lodo não esteve diretamente exposto ao sol durante fins de semana, os valores de radiação solar para esses dias são fornecidos mesmo assim. Durante eventos de precipitação, o lodo foi abrigado e a radiação solar dessas horas foi descontada do total. Os valores dessas variáveis meteorológicas foram obtidos a partir da base de dados do INMET.

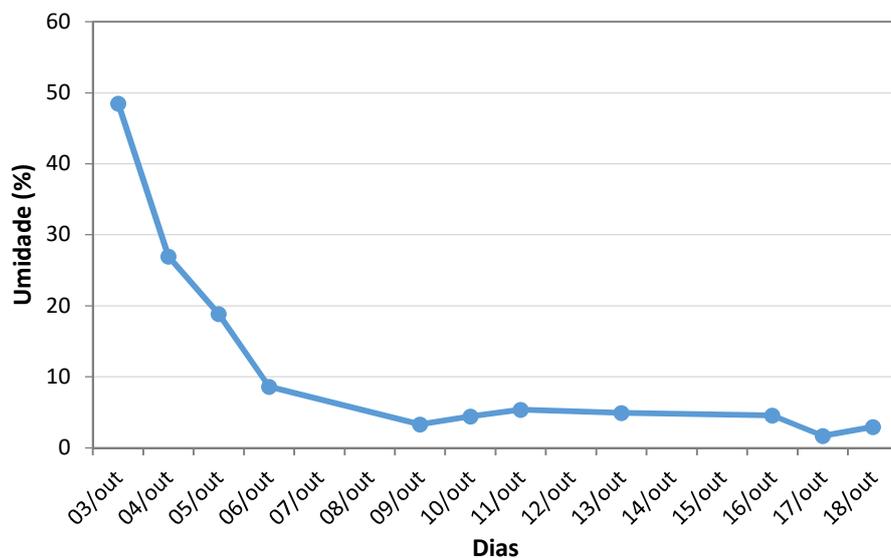


Figura 42. Variação do teor de umidade do lodo durante o período do primeiro ensaio de secagem.

Tabela 16 – Médias diárias das variáveis meteorológicas durante o período de realização do primeiro ensaio de secagem.

Data	Umidade do lodo (%)	Temperatura média (°C)	Umidade do ar média (%)	Radiação acumulada (8h-17h) (kJ/m ²)
03/out	48,5	17,8	62	1879
04/out	27,0	21,1	52	1698
05/out	18,9	23,1	53	1487
06/out	8,6	21,4	82	225
07/out	-	19,5	76	1697
08/out	-	18,8	78	622
09/out	3,3	21,4	84	1425
10/out	4,4	21,3	87	854
11/out	5,4	18,4	100	91
12/out	-	18,8	99	178
13/out	4,9	20,1	98	336
14/out	-	17,6	89	771
15/out	-	17,8	71	2023
16/out	4,6	19,6	74	1916
17/out	1,7	23,0	70	1854
18/out	3,0	23,2	80	849
Média/total no período	-	20,2	78	17905

O teor de umidade medido diariamente no lodo durante o segundo ensaio de secagem, realizado no período de 07 a 22 de novembro é mostrado na Figura 43. Durante fins de semana e feriados, assim como no primeiro ensaio, a bandeja de lodo foi mantida dentro do laboratório, em ambiente arejado e próxima à janelas, e o teor de umidade não foi analisado. Conforme exposto na Tabela 17, nesse segundo ensaio o teor de umidade inicial do lodo era de 53,9% e o final foi de 3,1%.

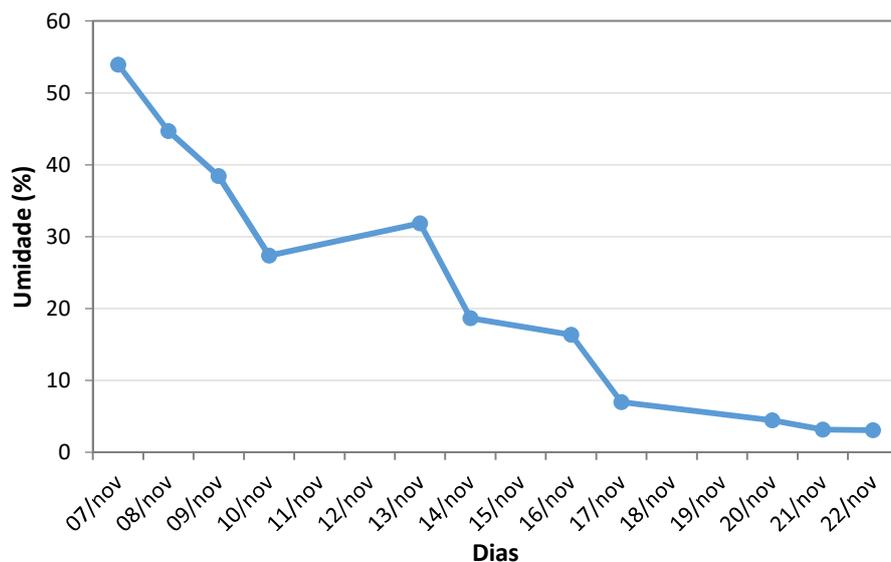


Figura 43. Variação do teor de umidade do lodo durante o período do segundo ensaio de secagem.

Tabela 17 – Médias diárias das variáveis meteorológicas durante o período de realização do segundo ensaio de secagem.

Data	Umidade do lodo (%)	Temperatura média (°C)	Umidade do ar média (%)	Radiação acumulada (8h-17h) (kJ/m ²)
07/nov	53,9	21,3	73	2034
08/nov	44,7	20,0	82	434
09/nov	38,4	22,3	83	1916
10/nov	27,4	19,9	92	335
11/nov	-	21,2	69	2169
12/nov	-	20,6	57	2260
13/nov	31,9	21,5	67	2198
14/nov	18,7	22,5	62	2180
15/nov	-	26,4	56	2191
16/nov	16,4	23,2	71	1527
17/nov	7,0	20,0	85	1151
18/nov	-	21,9	82	1366
19/nov	-	19,8	60	2217
20/nov	4,5	21,3	65	2155
21/nov	3,2	20,4	86	1181
22/nov	3,1	18,0	72	2089
Média/total no período	-	21,3	73	25369

Percebe-se que, no primeiro ensaio, a umidade do lodo atingiu o valor de 3,3% no sexto dia de secagem, permanecendo mais ou menos estável em torno desse valor nos próximos dias. Já no segundo ensaio, a umidade no lodo só atinge valores inferiores a 10% após o décimo dia. A taxa de secagem da segunda amostra foi menor, ainda que esta amostra tenha recebido mais radiação solar, cumulativamente, e a temperatura média durante o segundo ensaio tenha sido ligeiramente superior, bem como a umidade média do ar menor, todos fatores que favorecem a evaporação da umidade do lodo. Essas diferenças, no entanto, são relativamente pequenas, ficando na ordem de 1,1°C e 5% de umidade relativa do ar.

Sendo assim, a diferença nas taxas de secagem pode ser possivelmente atribuída ao fato de que se tratam de duas amostras distintas, e que o teor de umidade inicial da segunda amostra era superior ao da utilizada no primeiro ensaio. Esses resultados sugerem que a composição do lodo pode ser o fator de maior influência na taxa de secagem do material a céu aberto, pelo menos em condições meteorológicas semelhantes, como as observadas nos períodos dos ensaios acima, em outubro e novembro.

Os resultados acima descritos sugerem que a disposição do lodo em leitos de secagem pode reduzir seu teor de umidade de 50% para valores entre 7 e 3% em cerca de 10 dias, desde que ele esteja protegido de eventuais fenômenos de precipitação. De fato, considerando que o clima do Rio Grande do Sul é classificado como subtropical, com chuvas durante todos os meses do ano, recomenda-se a construção de uma cobertura, preferencialmente móvel, de modo a se evitar a incidência de chuva sobre o lodo mas também permitindo que esse fique diretamente exposto ao sol em períodos de tempo estável.

Considerando-se as massas iniciais e finais das bandejas no primeiro e segundo ensaios, concluiu-se que a etapa adicional de secagem em leitos reduziu em 46,1% e 51,6%, respectivamente, a massa inicial de lodo existente, o que significa uma substancial redução na massa total de lodo a ser transportado e destinado.

5.3. Ensaio de compactação do lodo

A prensa utilizada nestes ensaios foi da marca Ribeiro, modelo hidráulico de 15 toneladas. O intervalo entre cada pressão de compactação para as quais se calculou a densidade foi definido em 10 MPa, devido à precisão do indicador analógico de tonelage da prensa e da área de compactação de amostra dentro da matriz. A pressão de compactação de 10 MPa não

pode ser medida com precisão pois, mesmo aplicando-se a menor carga que se podia medir com precisão na prensa (0,5 ton), a pressão atingida já era da ordem de 19 MPa, devido à reduzida área superficial de amostra que a matriz fornecia (2,54 cm²).

As densidades calculadas para o lodo após sua compactação em cada uma das pressões aplicadas são apresentadas na Tabela 18. Os testes foram realizados em amostras de lodo em cinco níveis diferentes de umidade: lodo desidratado e cominuído a 60 mesh (250 µm) (em pó), com teor de umidade de 2,93%; lodo do primeiro ensaio de secagem em bandeja (Bandeja 1), com teor de umidade próximo a 3,40%; lodo do segundo ensaio de secagem em bandeja (Bandeja 2), com teor de umidade próximo a 5,34%; lodo com teor de umidade intermediário, no valor de 32,75%; e lodo in natura, logo após saída do filtro prensa, com teor de umidade de 51,44%. Esses resultados são apresentados de forma gráfica na Figura 44.

Tabela 18 – Densidades calculadas a partir do diâmetro, altura e massa dos cilindros de lodo gerados para as diferentes pressões de compactação.

Pressão (MPa)	Densidade (g/cm ³)					
	Lodo em pó	Bandeja 1	Bandeja 2	Lodo 18% umid.	Lodo 32% umid.	Lodo <i>in natura</i>
20	1,25	0,90	0,93	1,26	1,31	1,15
30	1,42	1,10	1,13	1,37	1,31	1,18
40	1,58	1,19	1,27	1,42	1,32	1,19
50	1,59	1,27	1,33	1,42	1,31	1,26
60	1,73	1,37	1,43	1,39	1,32	1,26
70	1,80	1,41	1,44	1,39	1,34	1,28
80	1,80	1,44	1,46	1,38	1,34	1,28
90	1,82	1,47	1,46	1,39	1,32	1,29
100	1,85	1,48	1,51	1,40	1,34	1,29

Densidade do lodo vs Pressão de compactação

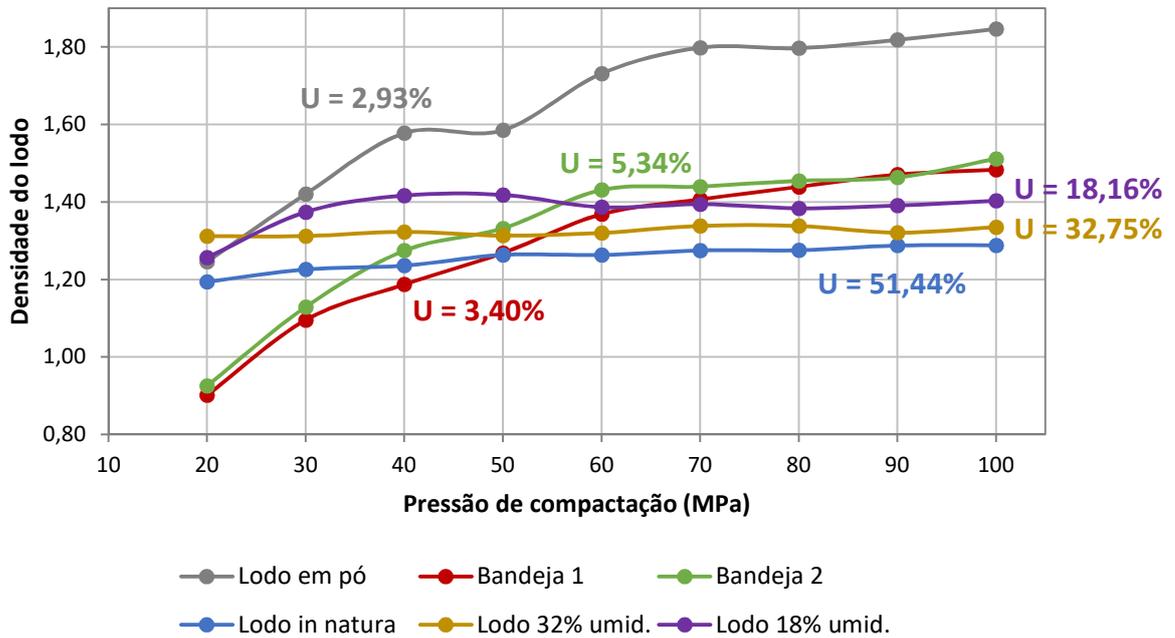


Figura 44. Variação da densidade do lodo de acordo com a pressão de compactação aplicada; o teor de umidade de cada amostra é informado junto a respectiva curva.

Na Figura 45 é mostrado o conjunto de cilindros gerados após a compactação de uma das amostras de lodo seco e destorroado no intervalo de pressões estudado.

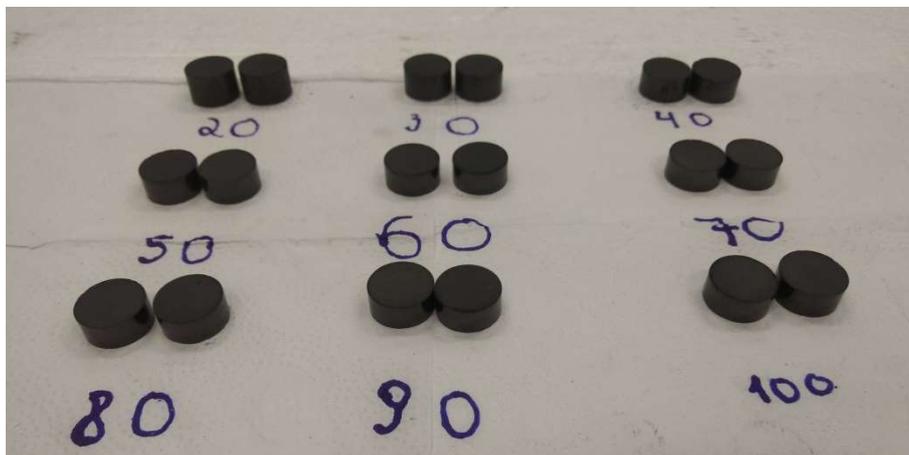


Figura 45. Cilindros gerados com a prensagem do lodo seco e destorroado nas pressões de compactação de 20 a 100 MPa.

De modo geral, os cilindros de lodo seco em pó mostraram-se suficientemente coesos, com exceção dos compactados à pressão de 20 MPa, que se apresentaram mais frágeis que os compactados nas pressões superiores.

As amostras de lodo após secagem natural em bandejas apresentavam-se na forma de pó e de torrões de formato irregular, com diâmetros variando aproximadamente entre 0,5 e 3,0 cm. Essa característica mais irregular e grosseira das amostras de lodo da bandeja conferiu aos cilindros de lodo compactados a 30 MPa uma fragilidade maior do que a amostra em pó na mesma pressão. Para pressões superiores a 30 MPa, os cilindros de lodo compactado das bandejas eram visualmente idênticos aos do lodo em pó. Os cilindros de lodo com teores de umidade de 18 e 32% e *in natura* se mostraram mais frágeis que os demais até a pressão de 30 MPa, demandando um maior cuidado em sua manipulação para que não houvesse ruptura e perda de massa. Em pressões superiores, se mostraram mais resistentes porém mantiveram uma aparência mais úmida que os demais, além de mancharem as superfícies onde eram colocados.

É possível perceber, com base na Figura 44, que a compactação fornece densidades maiores quando o lodo apresenta teor de umidade e granulometria menores, provavelmente devido à melhor compressibilidade associada à menor dimensão dos grãos e a um menor teor de água, que é um fluido incompressível. As amostras de lodo oriundas das bandejas, com granulometria de maior dimensão e teor de umidade ligeiramente superior, apresentaram uma compressibilidade semelhante à do lodo pulverizado, porém com valores iniciais e finais de densidade relativamente menores. Para essas três amostras, nota-se um comportamento semelhante, onde a densidade aumenta consideravelmente para valores de pressão na faixa de 20 a 40 MPa, uma certa estabilidade na densidade entre 40 e 50 MPa, e novamente um aumento na densidade na faixa entre 50 e 60 MPa. Para pressões de compactação superiores a 60 MPa ainda se observa um incremento na densidade, porém não tão significativo e, tendendo a estabilizar na faixa de 1,50 g/cm³ para as amostras das bandejas, e 1,80 – 1,85 g/cm³ para o lodo seco e em pó.

As amostras de lodo com maior teor de umidade (intermediário com 32,75% e *in natura* 51,44%) foram as que apresentaram menor eficiência de compressão. A amostra com umidade intermediária (32,75%) não apresentou uma variação significativa de densidade, oscilando entre os valores de 1,31 e 1,34 g/cm³. Já a amostra *in natura* apresentou um pequeno aumento de densidade na faixa de pressão entre 40 e 50 MPa e, a seguir, estabilizando sua densidade na faixa de 1,26 a 1,30 g/cm³.

Os valores de densidade do lodo *in natura* após as compressões iniciais (1,15 – 1,18 g/cm³) são inferiores ao valor informado na Tabela 4, de 1,31 g/cm³. Presume-se que essa diferença inicial possa ser atribuída à perda de água decorrente do processo de prensagem, o

que provocou uma diminuição na densidade. Conforme se aumentou a pressão e se removeu o excesso de água, os valores de densidade se aproximaram do valor mostrado na Tabela 4. Além disso, os cilindros gerados pela compactação do lodo in natura nas pressões de 20 e 30 MPa se mostraram extremamente frágeis.

Esses resultados sugerem que as condições ideais para a prensagem e redução do volume de lodo são atingidas quando, após processamento no filtro prensa, ele é submetido a um processo de desidratação adicional, como o de disposição em leitos de secagem, uma vez que as amostras com maiores teores de umidade não responderam significativamente ao processo de compactação. Ainda, verificou-se que a partir da pressão de compactação de 60 MPa, o aumento de densidade com a pressão não é tão expressivo, de modo que a demanda adicional de energia e tempo de operação pode tornar o processo economicamente inviável.

Considerando-se então o valor de 60 MPa como pressão otimizada de compactação, no caso da prensagem do lodo em pó, houve uma redução de 422% no volume ocupado pelo lodo. No caso das amostras das bandejas 1 e 2, que foram apenas secas expostas ao sol e não passaram por processo físico de destorroamento, a redução de volume proporcionada pela compactação a 60 MPa foi de 334% e 350%, respectivamente. Essas reduções no volume ocupado pelo lodo são significativas, podendo reduzir substancialmente os custos associados ao transporte e disposição desse material. Vale ressaltar que, a fim de se determinar com precisão os investimentos e retornos financeiros associados à implantação de um processo de compactação de lodo em escala industrial, uma análise econômica em maior profundidade deve ser conduzida junto à empresa.

6. CONCLUSÕES

- O processo de tratamento de efluente de forjaria gera, aproximadamente, 11,2 m³ de lodo por mês, com teor de umidade na faixa de 48,5 a 53,9%, mesmo após processamento em filtro prensa. Com base nesses dados, estima-se que a massa de lodo desidratado gerada mensalmente pela empresa fique na faixa de 6,8 – 7,6 toneladas/mês;
- As partículas que constituem o lodo apresentam um diâmetro médio de 7,1 µm. O imageamento do lodo pela técnica de MEV revelou partículas com morfologia que se assemelha muito com a grafite em floco;
- As análises de difração de raios X revelaram que a fase cristalina do lodo é composta predominantemente pelo mineral grafite, acompanhado por óxidos de ferro e silício, em menores proporções. A grafite é oriunda do lubrificante utilizado no processo de forjamento, e os óxidos de ferro e silício são provavelmente provenientes de resíduos do sistema peça/matriz e de resíduos de varrição do piso da forjaria;
- A densidade do lodo após saída do filtro prensa e com teor de umidade de 51,4% foi determinada em 1,31 g/cm³ e, após desidratação e destorroamento, em 0,41 g/cm³. A área superficial média encontrada para o lodo foi de 15,67 m²/g. Esses parâmetros estão próximos aos encontrados em grafites de baixa densidade comerciais;
- O elemento químico presente em maior proporção no lodo é o carbono, com uma concentração média de 73,24%, seguido pelo oxigênio, com uma concentração média de 6,67%. Os teores médios dos elementos nitrogênio e enxofre foram, respectivamente, 0,32 e 0,50%, indicando que a combustão do lodo grafitico geraria uma quantidade reduzida emissões gasosas poluentes do tipo SO_x e NO_x;
- A caracterização elementar pelo método EPA 3050b mostrou que os constituintes metálicos majoritários do lodo são ferro e alumínio, com concentrações médias de 4,7% e 0,9%, respectivamente;
- A análise imediata revelou que o lodo apresenta poder calorífico superior e inferior médio de 24,9 e 24,6 MJ/kg, respectivamente, acima dos valores encontrados para outros combustíveis sólidos locais, como o carvão mineral gaúcho e de carvão vegetal, o que

aponta para a recuperação energética como uma boa oportunidade de destinação do lodo. O teor de cinzas médio do lodo é de 18,74%.

- A análise termogravimétrica mostra que o lodo apresenta perda de massa em dois momentos diferentes. Supõe-se que a perda de massa inicial esteja associada à evaporação da umidade higroscópica e à decomposição térmica dos constituintes da amostra que apresentam uma temperatura de evaporação inferior à da grafite, como o polímero usado no processo de floculação das partículas de grafite e outros materiais oriundos da lavagem de pisos e prensas na forjaria;
- Os ensaios simulando a desidratação do lodo em leito de secagem mostraram que, em um período de 6 a 10 dias, é possível reduzir o teor de umidade do lodo de valores próximos a 50% para valores entre 3 e 7%, desde que o lodo esteja abrigado de eventos de precipitação. A evaporação da água presente no lodo promoveu uma redução na massa total de lodo de 46,1% e 51,6% nos dois ensaios de secagem realizados;
- Os testes de compactação do lodo mostraram que, para uma amostra de lodo destorroada e com teor de umidade de 2,96%, a compactação a 60 MPa promove uma redução de 422% no volume ocupado. Para amostras não destorroadas e com teor de umidade de 3,40% e 5,34%, a redução de volume foi de 334% e 350%, respectivamente. Observou-se também que a compactação do lodo logo após saída do filtro prensa, com teor de umidade próximo a 50%, não produz alterações significativas na densidade do lodo. O mesmo pode ser dito para o lodo com teor intermediário de umidade, próximo a 30%;
- De maneira geral, uma etapa adicional de desidratação do lodo em leito de secagem será benéfica, considerando o relativo baixo investimento inicial para a construção de um leito de secagem e o fato de que a empresa conta com área disponível para tanto. Além disso, a redução de umidade proporcionada por essa secagem adicional torna o lodo grafitico mais atrativo como combustível sólido, melhorando seus parâmetros de combustão. A compactação, ainda que exija um investimento inicial maior, proporciona uma significativa redução do volume ocupado pelo lodo, o que diminui substancialmente os custos associados ao transporte do material, vindo a compensar o investimento inicial em um sistema de prensas para compactação do lodo.

7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- Condução de uma avaliação econômica junto à empresa a fim de se calcular os investimentos necessários e economias associadas à implantação de processos de secagem e compactação de lodo em escala industrial;
- Realização de testes de combustão de diferentes lotes do lodo em processos industriais de queima ou de recuperação energética, a fim de se encontrar o tipo de processo no qual o lodo melhor se encaixa;
- Implementar uma separação das linhas de efluentes dentro da empresa, de modo que o efluente do processo de lubrificação não se misture com outros resíduos ou efluentes, aumentando a pureza da grafite presente no lodo e possibilitando usos mais nobres para esse material.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELHA, P. M. R. J. *Emissões Gasosas Durante a Co-Combustão de Carvão com Resíduos*. Tese de Doutorado, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2005.

ADAMS, G. B.; SANKEY, O. F.; PAGE, J. B.; O'KEEFE, M. e DRABOLD, D. A. *Energetics of Large Fullerenes: balls, tubes and capsules*. Science, v. 256(5065), p. 1792–1795, 1992.

AL-SHEMMERI; T. T.; YEDLA, R. e WARDLE, D. *Thermal Characteristics of Various Biomass Fuels in a Small Scale Biomass Combustor*. Applied Thermal Engineering, v. 85, p. 243–251, 2015.

ALMEIDA Jr., A. R.; FONTES, F. M.; ALARCON, C. U.; SILVA, F. M. P.; PIRES, I. C. G.; CEZARINO, K. M. S.; MARTILHO, M. C.; XAVIER, T. M. R. e MELO, T. F. *Gestão dos problemas ambientais ou gestão da imagem ambiental*, OLAM Ciência & Tecnologia, v. 7(1), p. 506-520, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter*. ASTM D 2015–00. West Conshohocken, PA, USA, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Bulk Density by Physical Measurements of Manufactured Carbon and Graphite Articles*. ASTM C559–05. West Conshohocken, PA, USA, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal*. ASTM D5373–08. West Conshohocken, PA, USA, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Classification of Coals by Rank*. ASTM D388–12. West Conshohocken, PA, USA, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*. ASTM D3175–18. West Conshohocken, PA, USA, 2018.

ANDREOLI, C. V. *Resíduos Sólidos do Saneamento: Processamento, Reciclagem e Disposição Final*. ABES - RiMa Editora, Rio de Janeiro, 2001.

ARAÚJO, D. S. S. *Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado*. Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2008.

ASBURY CARBONS. *Graphite | Asbury Carbons*. 2018a. Disponível em: <<https://asbury.com/materials/graphite/>>. Acesso em: 08 dez. 2017.

ASBURY CARBONS. *Low-Density Flake Graphite | Asbury Carbons*. 2018b. Disponível em: <<http://asbury.com/Current Tech Flyers/TF Coarse Low Density Flake.pdf>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

ASBURY CARBONS. *Graphite | Asbury Carbons*. 2018c. Disponível em: <[http://asbury.com/Current Tech Flyers/TF Surface Enhanced Flake Graphite \(SEFG\).pdf](http://asbury.com/Current Tech Flyers/TF Surface Enhanced Flake Graphite (SEFG).pdf)>. Acesso em: 06 jun. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 8289: Carvão mineral – determinação do teor de cinzas*. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 8290: Carvão mineral – determinação do teor de matérias voláteis*. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 6457: Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização*. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação*. Rio de Janeiro, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido*. Rio de Janeiro, 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, 2004c.

BARBIERI, J. C. *Gestão ambiental empresarial: conceitos, modelos e instrumentos*. 3ª edição atualizada e ampliada. Editora Saraiva, São Paulo, 2012.

BDP Industries. Model 2VP™ Belt Filter Press, 2011. Greenwich: BDP Industries, pp.1-8. Disponível em: <http://www.bdpindustries.com/wp-content/uploads/2015/03/2VP_Brochure.pdf>. Acesso em: 03 dez 2017.

BEHRENS, B.-A.; BOUGUECHA, A.; LÜKEN, I.; MIELKE, J. e BISTRON, M. *Tribology in hot forging, reference module in materials science and materials engineering, from comprehensive materials processing*. Tribology International, v. 5, p. 211-214, 2015.

BIDONE, F. R. A. e POVINELLI, J. *Conceitos básicos de resíduos sólidos*. Projeto REENGE, Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos. 109 p. 2010.

BRASIL. *Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981*. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 02 set. 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm>. Acesso em 17 dez 2017.

BRASIL. *Lei nº 12.305 de 02 agosto de 2010*. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 03 agos. 2010a. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 15 dez 2017.

BRASIL. *Decreto 7.404 de 23 de dezembro de 2010*. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 dez. 2010b. Disponível em < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/Decreto/D7404.htm>. Acesso em: 15 dez 2017.

BRUICE, P. Y. *Organic Chemistry 8th edition*. Pearson, Nova Jersey, 2017.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. e TAYLOR, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, v. 60, p. 309–319, 1938.

BUCHNER, B.; MADERTHONER, G. e BUCHMAYR, B. *Characterization of different lubricants concerning the friction coefficient in forging of AA2618*. Journal of Materials Processing Technology, v. 198, p. 41–47, 2008.

BUSECK, P. R.; TSIPURSKY, S. J. e HETTICH, R. *Fullerenes from the geological environment*. Science, v. 257(5067), p. 215–217, 1992.

BYRNE, J. F. e MARSH, H. Porosity in Carbons, editado por Patrick, J. W., Halsted Press, New York, capítulo 1, 1995.

CAMI, J.; BERNARD-SALAS, J.; PEETERS, E. e MALEK, S. E. *Detection of C₆₀ and C₇₀ in a young planetary nebula*. Science, v. 329(5996), p. 1180–1182, 2010.

CAPORALLI, A. F. *Sistema Especialista para o Forjamento a Quente de Precisão*. 124 p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. *Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado*. 2 ed. São Paulo. 370p. IPT/CEMPRE, 2000.

CHEREMISINOFF, N. P. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Boston – Oxford, Butterworth-Heinemann, 636 p., 2002.

COMISSÃO EUROPEIA – CE. *Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de Novembro de 2008 relativa aos resíduos e que revoga certas directivas*. 2008. Disponível em: < <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=EN>>. Acesso em: 19 dez 2017.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA – CNI. *Visão da Indústria Brasileira sobre a Gestão de Resíduos Sólidos*. Gerência Executiva de Meio Ambiente e Sustentabilidade – GEMA. Brasília, 218 p. 2014. Disponível em < <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00006221.pdf>>. Acesso em: 18 dez 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA n° 264 de 26 de agosto de 1999. *Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de coprocessamento de resíduos*. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n° 54, de 20 de março de 2000, Seção 1, p. 80–83. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=262>>. Acesso em: 20 dez 2017

COSTA, M. L. e MARTINS, M. F. *Logística reversa e gestão de resíduos sólidos: estudo de caso em um supermercado de médio porte em Campina Grande – PB*. Em: Anais do XVI Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente – ENGEMA, São Paulo, Brasil, 2014.

CRISCIONE, J. M. *Graphite, Specialty*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/0471238961.1520080503180919.a01>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

DELHAES, P. *Graphite and Precursors*. Amsterdam, Gordon and Breach Science, 2001.

DEPREZ, N. e MCLACHLAN, D. S. *The analysis of the electrical conductivity of graphite conductivity of graphite powders during compaction*. Journal of Physics D: Applied Physics. Institute of Physics, v. 21(1), p. 101–107. 1988.

DIENWIEBEL, M.; VERHOEVEN, G. S.; PRADEEP, N.; FRENKEN, J. W. M.; HEIMBERG, J. A. e ZANDBERGEN, H. W. *Superlubricity of Graphite*. Physical Review Letters, v. 92(12), p. 126101-4. 2004.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. e AVOURIS, P. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications of Topics*. Applied Physics, v. 80, Springer, Heidelberg, 2001.

EBBESEN, T. W. *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*. Chemical Rubber, Boca Raton, 1997.

ECONOMIC AND SOCIAL COMMISSION FOR WESTERN ASIA. *Wastewater Treatment Technologies: A General Review*. United Nations, New York, 122p, 2003.

ERDEMIR, A. e MARTIN, J. M. *Superlubricity*. Amsterdam, Elsevier, 2007.

ESCANDE, V.; BITON, J. e GRISON, C. *Ecocatalysis: A New Integrated Approach to Scientific Ecology*. 1ª ed., 100p. Elsevier. Oxford, 2015.

FALCÃO, E. H. L. e WUDL, F. *Carbon allotropes: beyond graphite and diamond*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 82, n. 6, p. 524-531, 2007.

FRAZZITTA, S.; ANNAMALAI, K. e SWEETEN, J. *Performance of a Burner with Coal and Coal: Biosolid Fuel Blends*. Journal of Propulsion and Power, v. 15, n. 2, p. 181-186, 1999.

FREIRES, F. G. M. e PINHEIRO, A. P. *Os resíduos sólidos e a logística reversa*. Em: ADISSI, P. J.; PINHEIRO, F. e CARDOSO, R. S. (Organizadores). *Gestão Ambiental em Unidades Produtivas*. 1ª edição, p. 229-274. Elsevier, Rio de Janeiro, 2013.

FROSCHE, R. A. *No caminho para o fim dos resíduos, as reflexões sobre uma nova ecologia das empresas*. *Techbahia* v. 12(2), p. 42-53, 1997.

GEIM, A. K. E NOVOSELOV, K. S. *The rise of graphene*. *Nature Materials*, v. 6, p 183–191, 2007.

GOMES, G. M. F.; VILELA, A. C. F.; ZEN, L. D. e OSÓRIO, E. *Aspects for a cleaner production approach for coal and biomass use as a decentralized energy source in southern Brazil*. *Journal of Cleaner Production*, v. 47, p. 85–95, 2013.

GONÇALVES, R. F.; LUDUVICE, M. e VON SPERLING, M. “*Remoção da umidade de lodos de esgotos*”. In: ANDREOLI, C. V. e VON SPERLING, M.; Fernandes, F. *Lodo de Esgotos: Tratamento e Disposição Final*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA – UFMG, Belo Horizonte, 159-257, 2001.

HANAOR, D.; MICHELAZZI, M.; LEONELLI, C. e SORRELL, C. C. *The effects of firing conditions on the properties of electrophoretically deposited titanium dioxide films on graphite substrates*. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31(15), p. 2877–2885. 2011.

HAUG, G. *Aspects of Rotary Vacuum Filter Design & Performance*. *Fluid/Particle Separation Journal*, v. 13(1), p. 1-19, 2000. Disponível em: <http://www.nfm-filter.com/userfiles/file/Aspects_of_Rotary_Vacuum_Filter_Design_and_Performance.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2017.

HIRANO, M. e SHINJO, K. *Atomistic locking and friction*. *Physical Review B*, v. 41(17), p. 837-851. 1990.

HIRANO, M.; SHINJO, K.; KANEKO, R. e MURATA, Y. *Observation of Superlubricity by Scanning Tunneling Microscopy*. *Physical Review Letters*, v. 78(8), p. 1448-1451. 1997.

HIRSCHVOGEL, M. e DOMMELEN, H. V. *Some applications of cold and warm forging*. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 35, p.343-356, 1992.

HUGHES, E. E. e TILLMAN, D. A. *Biomass cofiring: status and prospect*. *Fuel Processing Technology*, v. 54, n. 1-3, p. 127-142, 1998.

INAGAKI, M.; TOYODA, M.; IWASHITA, N.; NISHI, Y. e KONNO, H. *Exfoliated Graphite for Spilled Heavy Oil Recovery*. Carbon Science, v. 2(1), p. 1-8. 2001.

IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compilado por McNaught, A. D. and Wilkinson, A. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. Versão on-line corrigida: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) criada por Nic, M., Jirat, J. e Kosata, B.; atualizações compiladas por Jenkins, A.

JORDÃO, E. P. e PESSÔA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos. ABES. Rio de Janeiro, 4º ed. 932p, 2005.

KALITA, P.; MALSHE, A. P.; KUMAR, S. A. e GURUMURTHY, T. *Study of specific energy and friction coefficient in minimum quantity lubrication grinding using oil-based nanolubricants*. Journal of Manuf. Process, v. 14, p. 160-166, 2012.

KEMP, J. *Just the Facts on Dewatering Systems*. Water Environment & Technology, v. 9 (12), p 47-54, 1997. Disponível em <<http://www.jstor.org/stable/24666482>>. Acesso em 12 nov. 2017.

KINLAW, D. C. *Empresa competitiva e ecológica: desempenho sustentado na era ambiental*. Makron Books, São Paulo, 250p, 1997.

KRAUSKOPF, K. B. *Introduction to Geochemistry*. McGraw Hill, Nova Iorque, 1967.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F. e SMALLEY, R. E. *C₆₀: Buckminsterfullerene*. Nature, v. 318, p. 162-163, 1985.

LAVRAKAS, V. *Textbook errors: Guest column. XII: The lubricating properties of graphite*. Journal of Chemical Education, v. 34(5), p. 240. 1957.

LENHARD JR., A. L.; DAMASIO, S. F.; MILKE, A. R. e SCHAEFFER, L. *Method to Estimate Workpiece-Die Heat Transfer Coefficient on Precision Warm Forging Process*. Em: 4th JSTP International Seminar on Precision Forging, Nara, Japan, Mar. 2006: p. 93-98.

LINHARES, F. P. *Avaliação Fluidodinâmica e Processo de Co-combustão de Resíduo de Casca se Acácia Negra com Carvão Mineral em Planta Piloto de Leito Fluidizado Borbulhante*. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

LIU, Z.; YANG, J.; GREY, F.; LIU, J. F.; LIU, Y.; WANG, Y.; YANG, Y.; CHENG, Y. e ZHENG, Q. *Observation of Superlubricity in Microscale Graphite*. Physical Review Letters, v. 108, 205503. 2012.

LOO, S. V. e KOPPEJAN, J. *The handbook of biomass combustion and co-firing*. Earthscan, London, 442 p, 2008.

LORA, E. E. S. e NASCIMENTO, M. A. R. *Geração Termelétrica – Planejamento, Projeto e Operação*. Volume 1, 1296p, Editora Interciência, 2004.

METCALF & EDDY Inc. *Wastewater Engineering – Treatment and Reuse*. MCGraw-Hill, Inc., 1819p, 2003.

MIKI, M. K. *Utilização de polímeros para condicionamento de lodo de ETE para desidratação em filtro prensa de placas*. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.

MISSIAGGIA, R. R. *Gestão de resíduos sólidos industriais – Caso Springer Carrier*. Dissertação de Mestrado, Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

MÜSER, M. H. *Theoretical Studies of Superlubricity*. Em Gnecco, E. e Meyer, E. *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*. NanoScience and Technology. Springer, Cham. 2015.

ÖSAWA, E. *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*. Kluwer Academic Publishers, Holanda, 2002.

OSBORNE, D. G. *The Coal Handbook: Towards Cleaner Production. Volume 1: Coal production*. 1st ed. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, p.47. 2013.

Pennsylvania Department of Environmental Protection. Ernest Mine Complex Scarlift Report. Dewatering of Acid Mine Drainage Sludge: Section VI - Review of Sludge Dewatering Techniques, 1995. Pennsylvania Watershed Associations, pp.1-30. Disponível em: <<http://amrclearinghouse.org/Sub/SCARLIFTRReports/ErnestMine/Section%206.pdf>> Acesso em: 25 nov. 2017.

PIERSON, H. O. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*. Noyes Publication, Nova Jersey, 1993.

PINHEIRO, A. V. *Alternativas para destinação final do lodo gerado no tratamento de esgoto sanitário*. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Civil. Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2012.

POCO GRAPHITE. *Properties and Characteristics of Graphite for Industrial Applications*. Specialty Materials Series. Decatur, Texas, 2015. Disponível em: <<http://poco.com/Portals/0/Literature/Semiconductor/IND-109441-0115.pdf>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

POLOZINE, A. e SCHAEFFER, L. *Exact and approximate methods for determining the thermal parameters of the forging process*. Journal of Materials Processing Technology, Atlanta, v. 170, p. 611-615, 2005.

READE. *Synthetic Graphite Powder (Nuclear Grade)*. Reade Advanced Materials, 2018. Disponível em: <<https://www.reade.com/products/synthetic-graphite-powder-nuclear-grade>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

RECKZIEGEL, V. N. *Substituição de lubrificantes gráfiticos oleosos por aquosos em forjaria e seus impactos no efluente industrial*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2017.

REN, Z.; LAN, Y. e WANG, Y. *Aligned carbon nanotubes: Physics, Concepts, Fabrication and Devices*. New York: Springer, 2013.

RIBEIRO, B. M. G. *Modelagem Socioambiental de Resíduos Sólidos em Áreas Urbanas Degradadas: Aplicação na Bacia Mãe d'Água, Viamão, RS*. Tese de Doutorado, Faculdade de Arquitetura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2017.

RIEBEEK, H. *The Carbon Cycle*, 2011. Earth Observatory. Disponível em: <<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/CarbonCycle/>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

RIO GRANDE DO SUL. *Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Rio Grande do Sul 2015 – 2034 – PERS-RS*. Porto Alegre: Ministério do Meio Ambiente, Governo do Estado do RS, FEPAM-RS, Engbio. 2014.

RODRIGUES, D. F.; RODRIGUES, G. G.; LEAL, J. E. e PIZZOLATO, N. D. *Logística Reversa – Conceitos e Componentes do sistema*. Curitiba: XXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2002.

ROSOCHOWSKA, M.; BALEN DRA, R. e CHODNIKIEWICZ, K. *Measurements of thermal contact conductance*. Journal of Materials Processing Technology, Atlanta, v. 135, p. 204–210, 2003.

RUBIERA, F.; ARENILLAS, A.; ARIAS, B. e PIS, J. J. *Modification of combustion behaviour and NO emissions by coal blending*. Fuel Processing Technology, v. 77–78, p. 111–117, 2002.

SAMI, M.; ANNAMALAI, K. e WOOLRIDGE, M. *Co-firing of coal and biomass fuel blends*. Progress in Energy and Combustion Science, v. 27, p. 171-214, 2001.

SCHAEFFER, L. Considerações sobre o processo de forjamento a frio. Aquecimento Industrial, 2016. Disponível em: <<http://www.aquecimentoindustrial.com.br/artigos-academicos/forjaria-artigo-academico/consideracoes-sobre-o-processo-de-forjamento-a-frio/3027/>>. Acesso em: 30 nov 2017.

SELLITTO, M. A.; KADEL JR., N.; BORCHARDT, M.; PEREIRA, G. M. e DOMINGUES, J. *Coprocessamento de cascas de arroz e pneus inservíveis e logística reversa na fabricação de cimento*. Ambient. soc., São Paulo, v. 16(1), p. 141–162, 2013.

SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S. e BHOWMICK, A. K. *A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites*. Progress in Polymer Science, v. 36, p. 638-670, 2011.

SHENOY, S. P. *Lubricant Choices and Forging Cost*. Forging Magazine, 2013. Disponível em: <<http://forgingmagazine.com/forming/lubricant-choices-and-forging-cost>>. Acesso em: 5 nov. 2017.

SOUTO, G. D. B. e POVINELLI, J. *Resíduos sólidos*. Em: CALIJURI, M. C. e CUNHA, D. G. F. (Organizadores). *Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão*. Rio de Janeiro: Ed. Elsevier Editora Ltda., p. 565 – 588. 2013.

SPERLING, M. V.; ANDREOLI, C. V. e FERNANDES, F. *Lodo de esgotos: tratamento e disposição final*. 1ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, 2001.

THIESEN, R. F. T. *Caracterização e tratamento de um efluente de forjaria*. 57 p., Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, 2016.

TILLEY, E.; ULRICH, L.; LUETHI, C.; REYMOND, P. e ZURBRUEGG, C. *Compendium of Sanitation Systems and Technologies*, 2014. 2nd Revised Edition. Duebendorf, Switzerland: Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag). Disponível em: <[https://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/TILLEY et al 2014 Compendium of Sanitation Systems and Technologies - 2nd Revised Edition.pdf](https://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/TILLEY_et_al_2014_Compendium_of_Sanitation_Systems_and_Technologies_-_2nd_Revised_Edition.pdf)>. Acesso em 12 out. 2017.

TUBINO, R. M. C.; DANILEVICZ, A. M. F.; SANTOS, M. K.; BUZIN, P. J. W. K.; PIAZZA, V. R.; CAVALLI, C.; CAMARGO, A. e WASKOW, R. P. *Avaliação do mercado de Prestadores de Serviços Ambientais (PSAs) de Empresas Produtoras de Resíduos (EPRs), no eixo Porto Alegre – Caxias do Sul (RS)*. Porto Alegre: FEEng, 2014.

URNS, S. R. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. 2^a ed. Londres: McGraw-Hill Education, 2000.

TUROVSKIY, I. S. e MATHAI, P. K. *Wastewater Sludge Processing*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 354 p, 2006.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. *Method 3050B – Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils* | US EPA, 1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>>. Acesso em 25 set. 2017.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. *Biosolids Technology Fact Sheet: Belt Filter Press* | US EPA, 2000a. Disponível em <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/belt_filter_press.pdf>. Acesso em: 02 out. 2017.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. *Biosolids Technology Fact Sheet: Centrifuge Thickening and Dewatering* | US EPA, 2000b. Disponível em <https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-04/documents/centrifuge_thickening.pdf>. Acesso em: 02 out. 2017.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. *Biosolids Technology Fact Sheet: Recessed-Plate Filter Press* | US EPA, 2000c. Disponível em <https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-04/documents/recessed_plate_filter_press.pdf>. Acesso em: 07 out. 2017.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. *Emerging Technologies for Biosolids Management*. | US EPA, 2006. Disponível em <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P1006DGM.txt>>. Acesso em: 02 out. 2017.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. *Energy Recovery from the Combustion of Municipal Solid Waste (MSW)* | US EPA, 2016. Disponível em: <<https://www.epa.gov/smm/energy-recovery-combustion-municipal-solid-waste-msw>> Acesso em: 30 set. 2017.

VANZETTO, A. S. *Análise das Alternativas Tecnológicas de Desaguamento de Lodos Produzidos em Estações de Tratamento de Esgoto*. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, 2012.

WALCK, S. *Sample Preparation Considerations for X-ray EDS Analysis in the Physical Sciences*. *Microscopy and Microanalysis*, v. 19(S2), p. 2012–2013. 2013.

WALKER, J. *Optical absorption and luminescence in diamond*. *Reports on Progress in Physics* v. 42(10), p. 1605, 1979.

WATANABE, N.; HAYAKAWA, H.; YOSHIMOTO, O. e TOJO, T. *The lubricating properties of graphite fluoride composites under both atmosphere and high vacuum condition*. FY2000 Ground – based Research Announcement for Space Utilization Research Report. 2000.

WEF (Water Environment Federation). *Design of Municipal Wastewater Treatment Plants*. WEF Manual of Practice No. 8. Alexandria, VA: Water Environment Federation, 1992.

WEI, L.; KUO, P. K.; THOMAS, R. L.; ANTHONY, T. R. e BANHOLZER, W. F. *Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond*. *Physical Review Letters* v. 70(24), p. 3764–3767, 1993.

WEIDEL, S.; ENGEL, U.; MERKLEIN, M. e GEIGER, M. *Basic investigations on boundary lubrication in metal forming processes by in situ observation of the real contact área*. *Prod. Eng.*, v. 4, p. 107-114, 2010.

WINTER, M. e BESENHARD, J. O. *Lithium Ion Batteries – Fundamentals and Performance*, editado por Wakihara, M. e Yamamoto, O. Wiley–VCH, Weinheim, Alemanha, capítulo 6, 1998.

YEN, B. e SCHWICKERT, B. *Origin of low-friction behavior in graphite investigated by surface x-ray diffraction*, SLAC-PUB-10429. 2004. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.411.7805&rep=rep1&type=pdf>>.

Anexo A – Resultados completos da análise de distribuição granulométrica.



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1180 Líquido

Software para CILAS

Faixa : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : Amostra 1	Ultrasom : 60 s
amostra : Pó	Concentração : 108
usuario : UFRGS - LACER	Diâmetro a 10% : 1.95 mu
Comentários :	Diâmetro a 50% : 5.20 mu
Líquido : Water (eau)	Diâmetro a 90% : 9.91 mu
Agente dispersante :	Diâmetro médio : 5.65 mu
Operador : Patricia	Fraunhofer
Empresa :	Densidade/Fator
Localização :	Superfície específica
Data : 25/11/2015 Hora : 12:19:27	Diluição automática : Sim / Não
Índice med. : 3528	Medida./Limp. : 60/60/4
	SOP : UFRGS L

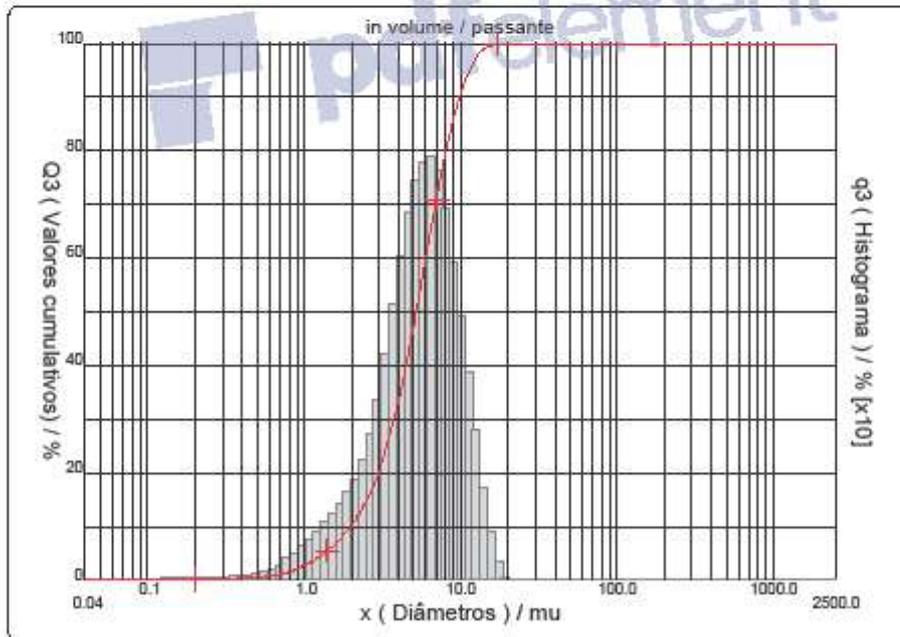
Valores cumulativos particulares					
x	0.10	1.00	10.00	100.0	1000.0
Q3	0.00	2.74	90.38	100.00	100.00

in volume / passante

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	100.0
Q3	18.00



Núm. de série : 570 Ref : 1.r113.m0.45A1818/5.00/3528/m26.12.40.20.1Ph.20.40.20.8hVQ-0.0.0.0/300.0.15.g60.0.9.10.1.10.P7200.27.80.P29.0/V.3.10/635



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA CILAS 1180 Líquido

Liquido 1180 Cilas 1180

Faixa : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : Amostra 1 amostra : Pó usuario : UFRGS - LACER Comentários : Líquido : Water (eau) Agente dispersante : Operador : Patricia Empresa : Localização : Data : 25/11/2015 Hora : 12:19:27 Índice med. : 3528	Ultrassom : 60 s Concentração : 108 Diâmetro a 10% : 1.95 mu Diâmetro a 50% : 5.20 mu Diâmetro a 90% : 9.91 mu Diâmetro médio : 5.65 mu Fraunhofer : Densidade/Fator : _____ Superfície específica : _____ Diluição automática : Sim / Não Medida./Limp. : 60/60/4 SOP : UFRGS L
---	---

Valores cumulados característicos in volume / passante

	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
x	0.00	0.00	0.00	0.09	0.22	0.36	0.52	0.77	1.11	1.58
Q3	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.05	0.08	0.15	0.25	0.39
q3										
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	2.12	2.74	3.40	4.10	4.83	5.58	7.13	8.73	10.39	12.09
q3	0.51	0.65	0.77	0.89	1.01	1.12	1.29	1.51	1.75	1.98
x	2.40	2.60	3.00	4.00	5.00	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00
Q3	13.90	15.84	20.14	33.24	47.29	60.10	65.80	70.93	75.46	79.41
q3	2.31	2.69	3.34	5.06	7.00	7.81	7.91	7.69	7.30	6.80
x	8.50	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00
Q3	82.80	85.71	90.38	93.79	96.19	97.77	98.79	99.40	99.74	99.92
q3	6.21	5.66	4.93	3.98	3.07	2.19	1.53	0.98	0.59	0.33
x	18.00	19.00	20.00	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	38.00	40.00
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	45.00	50.00	53.00	56.00	63.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	95.00	100.0	106.0	112.0	125.0	130.0	140.0	145.0	150.0	160.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	242.0	250.0	300.0	400.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	600.0	700.0	800.0	900.0	1000.0	1100.0	1200.0	1300.0	1400.0	1500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1600.0	1700.0	1800.0	1900.0	2000.0	2100.0	2200.0	2300.0	2400.0	2500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA CILAS 1180 Líquido

Distribuição Granulométrica

Faixa : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>Ref da amostra</td><td>: Amostra 2</td></tr> <tr><td>Type produit</td><td>: Pó</td></tr> <tr><td>Client</td><td>: UFRGS - LACER</td></tr> <tr><td>Comentários</td><td>:</td></tr> <tr><td>Líquido</td><td>: Water (eau)</td></tr> <tr><td>Agente dispersante</td><td>:</td></tr> <tr><td>Operador</td><td>: Patricia</td></tr> <tr><td>Empresa</td><td>:</td></tr> <tr><td>Localização</td><td>:</td></tr> <tr><td>Data : 25/11/2015</td><td>Hora : 13:02:52</td></tr> <tr><td>Índice med.</td><td>: 4033</td></tr> </table>	Ref da amostra	: Amostra 2	Type produit	: Pó	Client	: UFRGS - LACER	Comentários	:	Líquido	: Water (eau)	Agente dispersante	:	Operador	: Patricia	Empresa	:	Localização	:	Data : 25/11/2015	Hora : 13:02:52	Índice med.	: 4033	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>Ultrasom</td><td>: 60</td><td>s</td></tr> <tr><td>Concentração</td><td>: 108</td><td></td></tr> <tr><td>Diâmetro a 10%</td><td>: 1.91</td><td>mu</td></tr> <tr><td>Diâmetro a 50%</td><td>: 5.95</td><td>mu</td></tr> <tr><td>Diâmetro a 90%</td><td>: 13.59</td><td>mu</td></tr> <tr><td>Diâmetro médio</td><td>: 6.99</td><td>mu</td></tr> <tr><td>Fraunhofer</td><td>:</td><td></td></tr> <tr><td>Densidade/Fator</td><td>-----</td><td></td></tr> <tr><td>Superfície específica</td><td>-----</td><td></td></tr> <tr><td>Diluição automática</td><td>: Sim / Não</td><td></td></tr> <tr><td>Medida./Limp.</td><td>: 60/60/4</td><td></td></tr> <tr><td>SOP</td><td>: UFRGS L</td><td></td></tr> </table>	Ultrasom	: 60	s	Concentração	: 108		Diâmetro a 10%	: 1.91	mu	Diâmetro a 50%	: 5.95	mu	Diâmetro a 90%	: 13.59	mu	Diâmetro médio	: 6.99	mu	Fraunhofer	:		Densidade/Fator	-----		Superfície específica	-----		Diluição automática	: Sim / Não		Medida./Limp.	: 60/60/4		SOP	: UFRGS L	
Ref da amostra	: Amostra 2																																																										
Type produit	: Pó																																																										
Client	: UFRGS - LACER																																																										
Comentários	:																																																										
Líquido	: Water (eau)																																																										
Agente dispersante	:																																																										
Operador	: Patricia																																																										
Empresa	:																																																										
Localização	:																																																										
Data : 25/11/2015	Hora : 13:02:52																																																										
Índice med.	: 4033																																																										
Ultrasom	: 60	s																																																									
Concentração	: 108																																																										
Diâmetro a 10%	: 1.91	mu																																																									
Diâmetro a 50%	: 5.95	mu																																																									
Diâmetro a 90%	: 13.59	mu																																																									
Diâmetro médio	: 6.99	mu																																																									
Fraunhofer	:																																																										
Densidade/Fator	-----																																																										
Superfície específica	-----																																																										
Diluição automática	: Sim / Não																																																										
Medida./Limp.	: 60/60/4																																																										
SOP	: UFRGS L																																																										

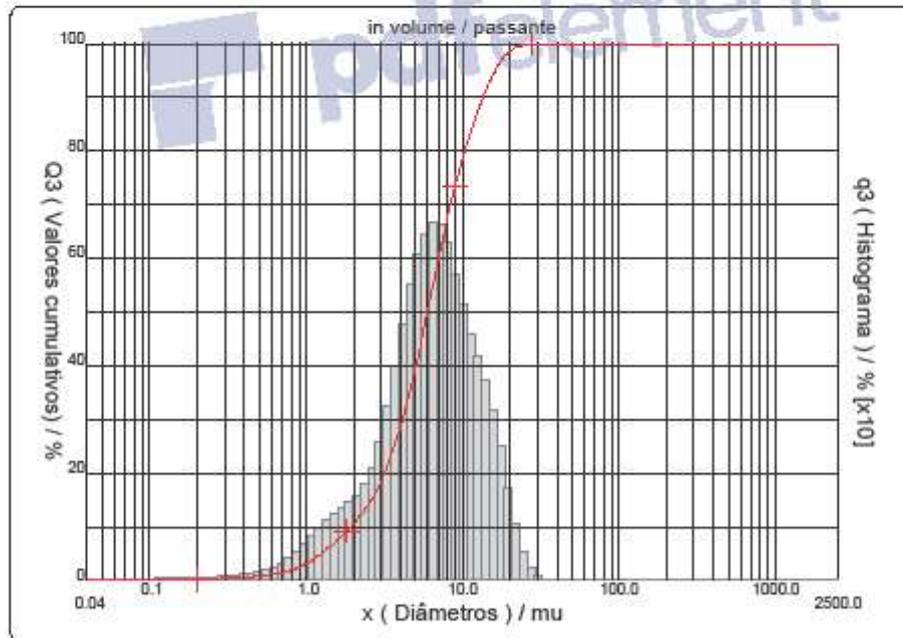
Valores cumulativos particulares						
	x	0.10	1.00	10.00	100.0	1000.0
	Q3	0.00	3.16	78.37	100.00	100.00

in volume / passante

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	100.0
Q3	32.00



Núm. de série : 570 Ref : 1_r113.m0.45A1818/5.004033/m26,12.40.20.1Ph.20.40.20.BhvQ-0.0.0.0/300.0.15.g60.0.9.10.1.10.P7200.27.50.P29.OV 3.101635



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA CILAS 1180 Líquido

Distribuição Granulométrica

Faixa : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : Amostra 2 Type produit : Pó Client : UFRGS - LACER Comentários : Líquido : Water (eau) Agente dispersante : Operador : Patricia Empresa : Localização : Data : 25/11/2015 Hora : 13:02:52 Índice med. : 4033	Ultrason : 60 s Concentração : 108 Diâmetro a 10% : 1.91 mu Diâmetro a 50% : 5.95 mu Diâmetro a 90% : 13.59 mu Diâmetro médio : 6.99 mu Fraunhofer : Densidade/Fator : _____ Superfície específica : _____ Diluição automática : Sim / Não Medida./Limp. : 60/60/4 SOP : UFRGS L
---	---

Valores cumulados característicos in volume / passante

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.00	0.00	0.00	0.16	0.35	0.54	0.77	1.06	1.44	1.93
q3	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.07	0.10	0.16	0.25	0.37
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	2.51	3.16	3.88	4.64	5.42	6.20	7.72	9.20	10.64	12.03
q3	0.50	0.63	0.77	0.89	0.99	1.07	1.16	1.28	1.39	1.48
x	2.40	2.60	3.00	4.00	5.00	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00
Q3	13.48	14.96	18.26	28.47	39.80	50.45	55.30	59.76	63.79	67.42
q3	1.67	1.91	2.35	3.61	5.16	5.94	6.16	6.12	5.94	5.72
x	8.50	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00
Q3	70.62	73.49	78.37	82.35	85.69	88.55	90.97	93.00	94.67	96.01
q3	5.37	5.11	4.71	4.25	3.90	3.63	3.32	2.99	2.63	2.25
x	18.00	19.00	20.00	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	38.00	40.00
Q3	97.08	97.89	98.50	99.31	99.82	99.97	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	1.90	1.52	1.21	0.86	0.41	0.13	0.02	0.00	0.00	0.00
x	45.00	50.00	53.00	56.00	63.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	95.00	100.0	106.0	112.0	125.0	130.0	140.0	145.0	150.0	160.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	242.0	250.0	300.0	400.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	600.0	700.0	800.0	900.0	1000.0	1100.0	1200.0	1300.0	1400.0	1500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1600.0	1700.0	1800.0	1900.0	2000.0	2100.0	2200.0	2300.0	2400.0	2500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1180 Líquido

Distribuição Granulométrica

Faixa : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : Amostra 3 amostra : Pó usuario : UFRGS - LACER Comentários : Líquido : Water (eau) Agente dispersante : Operador : Patricia Empresa : Localização : Data : 25/11/2015 Hora : 12:35:32 Índice med. : 3530	Ultrassom : 60 s Concentração : 109 Diâmetro a 10% : 1.55 mu Diâmetro a 50% : 8.52 mu Diâmetro a 90% : 19.22 mu Diâmetro médio : 8.55 mu Fraunhofer : Densidade/Fator : Superfície específica : Diluição automática : Sim / Não Medida./Limp. : 60/60/4 SOP : UFRGS L
---	--

Valores cumulativos particulares

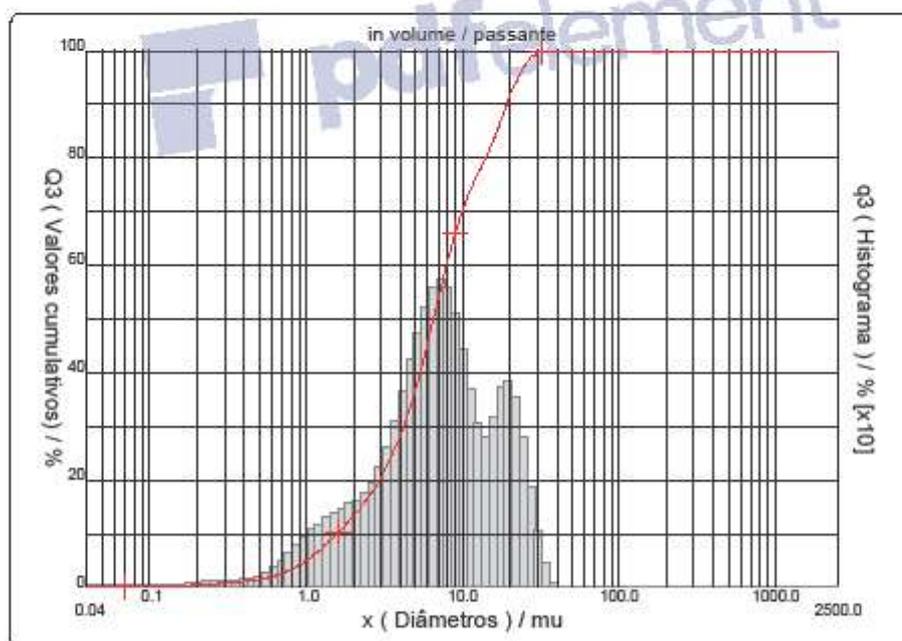
in volume / passante

	0.10	1.00	10.00	100.0	1000.0
x	0.15	5.07	70.09	100.00	100.00
Q3					

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

	100.0
%	
Q3	36.00



Núm. de série : 570 Ref : 1_r113.m0.45A1818/5.00/3530m26,12.40.20.1Ph.20.40.20.BhvQ-0.0.0.0/300.0.15.g60.0.9.10.1.10.P7200.27.50.P29.OV 3.101635



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA CILAS 1180 Líquido

Distribuição Granulométrica

Faixa : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : Amostra 3 amostra : Pó usuario : UFRGS - LACER Comentários : Líquido : Water (eau) Agente dispersante : Operador : Patricia Empresa : Localização : Data : 25/11/2015 Hora : 12:35:32 Índice med. : 3530	Ultrason : 60 s Concentração : 109 Diâmetro a 10% : 1.55 mu Diâmetro a 50% : 6.52 mu Diâmetro a 90% : 19.22 mu Diâmetro médio : 8.55 mu Fraunhofer : Densidade/Fator : _____ Superfície específica : _____ Diluição automática : Sim / Não Medida./Limp. : 60/60/4 SOP : UFRGS L
---	---

Valores cumulados característicos in volume / passante

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.03	0.10	0.15	0.41	0.80	1.13	1.46	1.92	2.53	3.31
q3	0.01	0.01	0.01	0.04	0.09	0.11	0.14	0.25	0.39	0.57
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	4.17	5.07	5.99	6.90	7.81	8.69	10.37	11.95	13.46	14.87
q3	0.72	0.84	0.95	1.02	1.11	1.16	1.23	1.31	1.40	1.45
x	2.40	2.60	3.00	4.00	5.00	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00
Q3	16.28	17.85	20.49	28.45	37.19	45.78	49.87	53.72	57.26	60.48
q3	1.58	1.70	1.94	2.71	3.84	4.61	5.00	5.09	5.03	4.89
x	8.50	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00
Q3	63.33	65.88	70.09	73.31	75.83	77.88	79.76	81.66	83.69	85.74
q3	4.60	4.37	3.91	3.31	2.84	2.51	2.48	2.70	3.08	3.31
x	18.00	19.00	20.00	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	38.00	40.00
Q3	87.73	89.82	91.35	94.28	97.25	98.89	99.80	100.00	100.00	100.00
q3	3.41	3.42	3.30	3.01	2.28	1.42	0.67	0.17	0.00	0.00
x	45.00	50.00	53.00	56.00	63.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	95.00	100.0	106.0	112.0	125.0	130.0	140.0	145.0	150.0	160.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	242.0	250.0	300.0	400.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	600.0	700.0	800.0	900.0	1000.0	1100.0	1200.0	1300.0	1400.0	1500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1600.0	1700.0	1800.0	1900.0	2000.0	2100.0	2200.0	2300.0	2400.0	2500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Anexo B – Laudo de caracterização do lodo grafítico segundo da NBR 10004 (ABNT, 2004).



Documentação Obrigatória

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº.: 00094700-004-198762/49.16 Página 1 de 4

ID Cliente 193
 Cliente GKN DO BRASIL LTDA CNPJ 58.512.310/0002-56
 Endereço AV ALBARUS, 11 - CHARQUEADAS - RS / CEP: 96745-000

Dados de Identificação da Amostra

Identificação LODO DE LUBRIFICANTE DE FORJARIA
 Local de Coleta AV ALBARUS, 11
 Data de Recebimento 16/11/2016

Tipo da Amostra Resíduo Industrial

Dados da Amostragem

Coletador	EMPRESA SOLICITANTE	Data/Hora de Coleta	16/11/2016 00:00
Temperatura da Amostra	NA °C	Temperatura do Ar	NA °C pH --
Responsável pelo plano de amostragem	Empresa solicitante	Condições Ambientais	Tempo bom
		Data/Hora de Recebimento	16/11/2016 16:00

Amostragem realizada pelo cliente, sendo utilizados dados fornecidos pelo mesmo.

Observações da Amostragem

1 Origem do Resíduo

O resíduo Lodo de Lubrificante de Forjaria é originado do processo industrial.

2 Avaliação das Características do Resíduo

2.1 Inflamabilidade:

A amostra não apresentou a característica Inflamabilidade de acordo com os termos referidos na norma.

2.2 Corrosividade:

A amostra apresentou pH (Sol 5%) igual a 7,13 não apresentando a característica corrosividade de acordo com os termos referidos na norma.

2.3 Reatividade:

A faixa de pH indicada e os componentes utilizados no processo produtivo indicam a amostra como sendo isenta da característica reatividade.

2.4 Toxicidade:

A amostra não apresentou a característica toxicidade de acordo com os termos referidos na norma.

2.5 Patogenicidade:

O resíduo não apresentou a característica patogenicidade de acordo com os termos referidos na norma.

3 Massa Bruta

Liberado e Autado Eletronicamente

- Os resultados contidos neste documento tem significação jurídica, aplicam-se exclusivamente as amostras analisadas e somente podem ser reproduzidos na íntegra.

FOR 049 rev. 1

Página 1 de 4

Classificação do Resíduo

Autoridade Emissora: Gerente da Qualidade



Viamão, 10/12/2016

Data de Emissão: 04/05/2015

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº.: 00094700-004-198762/49.16 Página 2 de 4

ID Cliente 193
 Cliente GKN DO BRASIL LTDA CNPJ 58.512.310/0002-56
 Endereço AV ALBARUS, 11 - CHARQUEADAS - RS / CEP: 96745-000

Dados de Identificação da Amostra

Identificação LODO DE LUBRIFICANTE DE FORJARIA
 Local de Coleta AV ALBARUS, 11
 Data de Recebimento 16/11/2016 Tipo da Amostra Resíduo Industrial

Dados da Amostragem

Coletador EMPRESA SOLICITANTE Data/Hora de Coleta 16/11/2016 00:00
 Temperatura da Amostra NA °C Temperatura do Ar NA °C pH --
 Responsável pelo plano de amostragem Empresa solicitante Condições Ambientais Tempo bom
 Data/Hora de Recebimento 16/11/2016 16:00

Amostragem realizada pelo cliente, sendo utilizados dados fornecidos pelo mesmo.

Observações da Amostragem

Resultados Analíticos

PARÂMETROS	UND.	RESULTADOS	L.D.	L.Q.	IM.%	MÉT. *	VMP	DIGITADO EM
Cinzas	%	41,8	-	1	-	86	--	06/12/2016 13:38
Matéria Orgânica	%	26,6	0,001	1	-	86	--	10/12/2016 11:20
pH	-	7,13	0,01	1,0	-	33	2,0-12,5	23/11/2016 08:25
Umidade	%	31,6	-	1	-	86	--	05/12/2016 15:15

4 Interpretação dos Dados

Parâmetros	Resultados
pH Inicial	7,13
pH Final	2,27
Solução Número	1
Tempo de Lixiviação (h)	18
Voluma de líquido (mL)	175

5 Extrato Lixiviado NBR 10005 - Inorgânicos

Resultados Analíticos

PARÂMETROS	UND.	RESULTADOS	L.D.	L.Q.	IM.%	MÉT. *	VMP	DIGITADO EM
Teor de Bário - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,006	-	0,006	-	98	70	30/11/2016 08:53
Fluoreto - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,05	-	0,05	-	104	150	30/11/2016 11:17
Teor de Arsênio - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,01	-	0,01	-	98	1,0	30/11/2016 08:53
Teor de Cádmio - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,002	-	0,002	-	98	0,5	30/11/2016 08:53
Teor de Chumbo - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,008	-	0,008	-	98	1,0	30/11/2016 08:53
Teor de Cromo - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,015	-	0,015	-	98	5,0	30/11/2016 08:53
Teor de Mercúrio - Extrato lixiviado	µg/L	< 0,1	-	0,1	-	98	100	30/11/2016 08:53
Teor de Prata - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,015	-	0,015	-	98	5,0	30/11/2016 08:53
Teor de Selênio - Extrato lixiviado	µg/L	< 2,0	-	2,0	-	98	1000	30/11/2016 08:53

Laboratório e Autuação Eletroeletrônica

Classificação de Resíduos



- Os resultados contidos neste documento têm significação restrita, aplicam-se exclusivamente ao amostra analisada e somente poderão ser reproduzidos em íntegra.

Viamão, 10/12/2016

FOR 049 rev. 1

Página 2 de 4

Autoridade Emissora: Gerente da Qualidade

Data de Emissão: 04/05/2015

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº.: 00094700-004-198762/49.16 Página 3 de 4

ID Cliente 193
Cliente GKN DO BRASIL LTDA **CNPJ** 58.512.310/0002-56
Endereço AV ALBARUS, 11 - CHARQUEADAS - RS / CEP: 96745-000

Dados de Identificação da Amostra

Identificação LODO DE LUBRIFICANTE DE FORJARIA
Local de Coleta AV ALBARUS, 11
Data de Recebimento 16/11/2016

Tipo da Amostra Resíduo Industrial

Dados da Amostragem

Coletador EMPRESA SOLICITANTE **Data/Hora de Coleta** 16/11/2016 00:00
Temperatura da Amostra NA °C **Temperatura do Ar** NA °C **pH** --
Responsável pelo plano de amostragem Empresa solicitante **Condições Ambientais** Tempo bom
Data/Hora de Recebimento 16/11/2016 16:00

Amostragem realizada pelo cliente, sendo utilizados dados fornecidos pelo mesmo.

Observações da Amostragem

6 Extrato Solubilizado NBR 10006 - Inorgânicos

Resultados Analíticos

PARÂMETROS	UND.	RESULTADOS	L.D.	L.Q.	LM.%	MÉT. *	VMP	DIGITADO EM
Cineto - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,025	-	0,025	-	103	0,07	30/11/2016 08:53
Cloratos - Extrato solubilizado	mg/L	344,6	-	1,5	-	102	250	01/12/2016 07:48
Fenol - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,04	-	0,04	-	120	0,01	07/12/2016 11:38
Fluoretos - Extrato solubilizado	mg/L	0,370	-	0,05	-	104	1,5	30/11/2016 11:17
Nitratos - Extrato solubilizado	mg/L	0,589	-	0,2	-	32	10	29/11/2016 15:34
Sulfatos - Extrato solubilizado	mg/L	378,2	-	2,0	-	114	250	29/11/2016 11:47
Surfactantes - Extrato solubilizado	mg/L	0,253	-	0,06	-	121	0,5	30/11/2016 11:54
Tor de Alumínio - Extrato solubilizado	mg/L	0,203	-	0,2	-	98	0,2	30/11/2016 08:53
Tor de Arsênio - Extrato solubilizado	µg/L	< 1,5	-	1,5	-	22	10	30/11/2016 08:53
Tor de Cádmio - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,002	-	0,002	-	98	0,005	30/11/2016 08:53
Tor de Chumbo - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,008	-	0,008	-	98	0,01	30/11/2016 08:53
Tor de Cobre - Extrato solubilizado	mg/L	0,045	-	0,005	-	98	2,0	30/11/2016 08:53
Tor de Cromo - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,015	-	0,015	-	98	0,05	30/11/2016 08:53
Tor de Ferro - Extrato solubilizado	mg/L	0,363	-	0,105	-	98	0,3	30/11/2016 08:53
Tor de Manganês - Extrato solubilizado	mg/L	0,409	-	0,0006	-	98	0,1	30/11/2016 08:53
Tor de Mercúrio - Extrato solubilizado	µg/L	< 0,1	-	0,1	-	98	1	30/11/2016 08:53
Tor de Prata - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,015	-	0,015	-	98	0,05	30/11/2016 08:53
Tor de Sódio - Extrato solubilizado	µg/L	< 2	-	2	-	98	10	30/11/2016 08:53
Tor de Sódio - Extrato solubilizado	mg/L	80,2	-	1,0	-	98	200	30/11/2016 08:53
Tor de Zinco - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,1	-	0,1	-	98	5,0	30/11/2016 08:53
Tor de Bário - Extrato solubilizado	mg/L	0,133	-	0,006	-	98	0,7	30/11/2016 08:53

7 Classificação do Resíduo

De acordo com os parâmetros analisados a amostra foi classificada como: **RESÍDUO NÃO INERTE - CLASSE IIA.**

Liberado e Arquivo Eletronicamente

Classificação do Resíduo

- Os resultados contidos neste documento têm significação jurídica, aplicam-se exclusivamente ao amostra analisada e somente poderão ser reproduzidos em íntegra.



Viamão, 10/12/2016

FOR 049 rev. 1

Página 3 de 4

Autoridade Emissora: Gerente da Qualidade

Data de Emissão: 04/05/2015

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº.: 00094700-004-198762/49.16 Página 4 de 4

ID Cliente 193
Cliente GKN DO BRASIL LTDA **CNPJ** 58.512.310/0002-56
Endereço AV ALBARUS, 11 - CHARQUEADAS - RS / CEP: 96745-000

Dados de Identificação da Amostra

Identificação LODO DE LUBRIFICANTE DE FORJARIA
Local de Coleta AV ALBARUS, 11
Data de Recebimento 16/11/2016 **Tipo da Amostra** Resíduo Industrial

Dados da Amostragem

Coletador EMPRESA SOLICITANTE **Data/Hora de Coleta** 16/11/2016 00:00
Temperatura da Amostra NA °C **Temperatura do Ar** NA °C **pH** --
Responsável pelo plano de amostragem Empresa solicitante **Condições Ambientais** Tempo bom
Data/Hora de Recebimento 16/11/2016 16:00

Amostragem realizada pelo cliente, sendo utilizados dados fornecidos pelo mesmo.

Observações da Amostragem

9 Métodos de Análises

* MÉT. - Métodos dos Estados.

Certificado de cadastro na FEPAM nº 006120163-06.

CÓDIGO	DESCRIÇÃO
22	PO 095 - B4 3 / EPA, METHOD 3051/ EPA, METHOD 4010C
32	PO 017 B4 2 / ABNT NBR 12620/92
33	NBR 14030/ teste 1090/SMWW 22A B4 Método 4500 H+
86	SMWW 22A ED. MÉTODO 2140-O
88	SMWW, 22ª Ed, M4, M4e, 303H e 311H/ EPA M4, 3015A e 6010C/ PO-491
102	PO 005 B4. 3 / SMWW 22A ED. MÉTODO 4500B
103	SMWW 22ª Ed, M4, M4e 4500-CB-C e E
104	PO 054 ED 2 / SMWW 22A ED. MÉTODO 4500 C
114	PO 027 B4 2 / SMWW 22A ED. MÉTODO 4500E
120	PO 012 B4 4 / SMWW 22A ED. MÉTODO 5530C
121	SMWW 22a Edição 2012, Método 5540C/PO-620

Legenda:

L.D. - Limite de detecção

L.Q. - Limite de Quantificação, UND. - Unidade, Na - Não Aplicável, NI - Não Informado, MÉT. * - Métodos de Análises, SMWW - Standard Methods For The Examination Of Water and Wastewater 22 Edição 2002

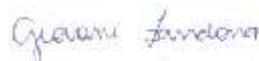
L.M. - Incertezas de medição

Informações:

- 1) Este relatório somente pode ser reproduzido em sua forma integral.
- 2) Os resultados expressos neste relatório se referem exclusivamente à amostra acima identificada.
- 3) A incerteza expandida de medição relativa (U) é declarada como incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência "k", e qual para a distribuição normal corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%.
- 4) PO-046-Precondicionamento de Amostras de Águas.
- 5) PO-101-Precondicionamento de Amostras de Solos, Sólidos e Resíduos.
- 6) POR-464-Plano de Amostragem.
- 7) PO-122-Precondicionamento de Amostras de Higiene Ocupacional.
- 8) PO-123-Precondicionamento de Amostras de Exatões Atmosféricas.



ENG. EDU RICARDO BELTRAME
RESPONSÁVEL TÉCNICO
CRQ - 65346723



GIOVANI ZANDONÁ
SIGNATÁRIO AUTORIZADO

FINAL DO RELATÓRIO

Liberado e Autógrafa Eletronicamente

- Os resultados contidos neste documento têm significação jurídica, aplicam-se exclusivamente ao amostra enviada e somente podem ser reproduzidos na íntegra.

FOR 049 rev. 1

Página 4 de 4

Classificação do Resíduo

Autoridade Emissora: Gerente da Qualidade



Viamão, 10/12/2016

Data de Emissão: 04/05/2015