

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

PATRÍCIA BERETA PEREIRA

**ADSORVENTE OBTIDO DE FONTE RENOVÁVEL INDUSTRIAL PARA
DIMINUIÇÃO DA DQO EM EFLUENTES**

Porto Alegre, novembro de 2014.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

PATRÍCIA BERETA PEREIRA

**ADSORVENTE OBTIDO DE FONTE RENOVÁVEL INDUSTRIAL PARA
DIMINUIÇÃO DA DQO EM EFLUENTES**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial

Prof. Dr. ÉDER CLAÚDIO LIMA
Orientador

Porto Alegre, novembro de 2014.

Dedico este trabalho à minha querida mãe, ao meu irmão, ao meu pai (*in memoriam*) e ao meu grande amigo e companheiro que cuidou da minha pequena Sophia enquanto eu enfrentava novos desafios.

Obrigada por cada ato ou palavra de carinho!

“Alguns homens veem as coisas como são, e dizem Por quê? Eu sonho com as coisas que nunca foram e digo por que não?”
(Geroge Bernard Shaw)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela qualidade do ensino oferecido, e que diretamente influenciou para o surgimento desse projeto.

Ao departamento de química pela oportunidade de reingresso como portadora de diploma para conclusão de mais um curso de alta qualidade.

À prof. Dra Emilse a qual indicou a orientação do professor Dr. Éder Lima quando lhe escrevi falando da minha ideia inicial de projeto tecnológico.

Ao meu orientador Prof. Dr. Éder Cláudio Lima pela pronta disponibilidade de trabalharmos juntos mesmo que distantes, e principalmente pelo apoio intelectual durante o decorrer do projeto.

As alunas de doutorado Caroline Saucier e Mayerli Johana Puchana-Rosero que realizaram a carbonização do rejeito no laboratório LATAMA do IQ-UFRGS.

À empresa Celulose Riograndense que forneceu material e espaço para que eu desenvolvesse minha ideia.

À Greice Vanin que sempre esteve disposta a levar e trazer materiais para mim na universidade no horário administrativo.

RESUMO

Foi desenvolvida uma proposta de preparação de carvão ativado a partir de rejeitos de fábrica de celulose com intuito de utilizá-lo para redução da DQO em efluentes do mesmo segmento. Avaliou-se também o potencial do resíduo gerado para fornecimento de energia. O material produzido foi testado para remoção de DQO, fósforo e outros cátions presentes nesse tipo de efluente. Os efeitos de contato do efluente com o carvão produzido foram analisados comparativamente com a amostra in natura e após 6h de contato com o carvão ativo produzido com o rejeito e com um carvão ativo comercial.

Todas as análises indicam que o carvão ativado obtido possui ótima capacidade de adsorção de fósforo, alguns metais e principalmente de substâncias que aumentam a DQO, como a lignina. Sua capacidade de adsorção foi comparável ao carvão comercial Merck.

Palavras-chave: Adsorção; Carvão Ativado; Celulose; Lignina; DQO; Efluente.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Titulador automático Titrand, marca Metrohm

FIGURA 2 - DQO pelo método de refluxo fechado, Standard Methods 21st

FIGURA 3 - Adsorção em carvão ativado

FIGURA 4 - Dispersão Linear da adsorção da DQO em diferentes concentrações de carvão ativado produzido.

FIGURA 5 - Efluente Industrial adsorvido em ordem crescente de concentração (esquerda para direita) de carvão ativado de rejeito do digestor após 6h.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Teor de cinza e poder calorífico do carvão ativo obtido de rejeito do digestor.

TABELA 2 - Resultados da determinação de cátions em ICP-OES para efluente Industrial e após 6h de adsorção em carvão ativado obtido de rejeito do digestor.

TABELA 3 - Resultados da determinação de cátions em ICP-OES para efluente Industrial e após 6h de adsorção em carvão ativo comercial.

TABELA 4 - Resultados das determinações de pH, DQO, Cloreto e Clorato para efluente Industrial e após 6h de adsorção em carvão ativado obtido de rejeito do digestor.

TABELA 5 - Resultados das determinações de pH, DQO, Cloreto e Clorato para efluente Industrial e após 6h de adsorção em carvão ativo comercial.

TABELA 6 - Comparação geral da adsorção em efluente industrial do carvão ativado comercial com carvão ativado obtido de rejeito do digestor

TABELA 7 - Avaliação da DQO no efluente Industrial com diferentes quantidades de adsorvente.

TABELA 8 - Média de mercado de insumos para produção de 1 tonelada de carvão ativado de rejeito do digestor em micro-ondas.

TABELA 9 - Custo para enviar o rejeito do digestor para aterro de resíduos.

TABELA 10 - Quantidades médias necessárias de insumos para tratar efluente de empresa de celulose após tratamento biológico.

LISTA DE ABREVEATURAS

DQO - Demanda química de oxigênio

CC - Carvão ativado comercial Merck

LAEC - Laboratório de Análises e Ensaio de Carvão

LATAMA- Laboratório de Tecnologia Ambiental e Analítica

CRD - Carvão ativado feito à partir de rejeitos de digestor de fábrica de celulose

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT.....	11
2.1	TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CELULOSE	12
2.1.1	Controle Analítico do Efluente.....	13
3	USO DE CARVÃO ATIVADO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES	15
4	REJEITOS DO DIGESTOR DE CELULOSE.....	16
5	CARVÃO ATIVADO.....	16
5.1	PRODUÇÃO CARVÃO ATIVADO.....	16
5.2	ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	18
5.2.1	Isotermas de Adsorção	20
6	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	23
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
7.1	ANÁLISE DE CUSTOS DE PRODUÇÃO	28
8	CONCLUSÕES.....	31
9	REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	32
	ANEXO 1 – LAUDO DE ANÁLISE PODER CALORÍFICO CARVÃO MINERAL.....	36
	ANEXO 2 – LAUDO DE ANÁLISE PODER CALORÍFICO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DE REJEITO DO DIGESTOR DE CELULOSE.....	37

1 INTRODUÇÃO

As atividades industriais são essenciais para o avanço econômico do país, necessitando de constantes estudos para minimização de seus impactos ambientais. É fundamental para a sustentabilidade do sistema suprir à demanda do mercado, cumprindo a legislação ambiental, buscando alternativas para reduzir o uso de recursos naturais esgotáveis.

O projeto tecnológico proposto fundamentasse como alternativa para diminuição de carga em efluente oriundo de empresa do ramo de celulose. Há a proposta de desenvolvimento de um produto capaz de capturar lignina e outras substâncias presentes em efluentes do mesmo seguimento, as quais possam influenciar no não atendimento da portaria vigente.

O método de obtenção do carvão ativo utiliza aquecimento por micro-ondas com a finalidade de diminuir o consumo energético elevado da produção do carvão ativo comercial, que geralmente é o fato que limita o emprego de carvão ativo em adsorção em larga escala. Existe também a inovação da matéria prima utilizada: rejeitos do digestor da própria fábrica. Esses rejeitos oriundos da empresa de celulose que utiliza o processo Kraft de produção, são ricos em material celulósico impregnado com hidróxido de sódio, e de difícil destino renovável, sendo classificados como resíduo de classe 1 de acordo com a NBR 10.004 de 2004.

O estudo concentra-se no comportamento do efluente industrial obtido após contato com o carvão ativado produzido e comercial.

O objetivo geral é propor um destino mais sustentável aos resíduos do digestor, potenciais poluidores de empresa de celulose, tornando-o matéria prima para produção de carvão ativado. Os objetivos específicos são:

- Comparar o desempenho do carvão ativado produzido, com um carvão ativado comercial;
- Propor um tratamento de efluente que não use sulfato de alumínio;
- Fazer um levantamento de custo do processo de obtenção do carvão ativado obtido do resíduo de digestor de empresa de celulose;
- Verificar o poder calorífico do carvão ativado obtido.

2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT

A madeira nada mais é que uma matéria prima formada por fibras em múltiplas camadas, ligada entre si por forças interfibrilares e pela lignina. Para separação dessas fibras, unidas por forças coesivas intermoleculares, é necessário despende certa quantidade de energia. A qualidade, as características e as utilizações da pasta produzida serão funções da quantidade de energia aplicada. Desse modo, pode-se definir o processo de polpação como sendo o processo de separação das fibras da madeira mediante utilização de energia química e/ou mecânica ¹.

O processo de produção através da transformação da madeira picada à suspensão de fibras, através do cozimento no digestor em alta temperatura, pressão e agentes químicos, é conhecido como processo Kraft de polpação - A palavra “*Kraft*” é de origem sueca e alemã, e significa “força, resistência”- O processo Kraft atua sobre a madeira, com dois reagentes químicos: hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, o que resulta na dissolução da lignina e a liberação das fibras. Essas fibras liberadas constituem a chamada “pasta marrom”. Posteriormente esta suspensão é depurada para remoção das impurezas. ^{1,2}

O processo de branqueamento fornece melhor alvura, limpeza e pureza química, e após ele a celulose vai para a máquina de secagem onde ocorre a remoção da água, primeiro pela ação da gravidade, depois pela aplicação de vácuo, após prensagem e secagem por cilindros onde é aplicado vapor. Posteriormente é cortada e embalada em fardos de 1 tonelada, com consistência em torno de 90%. Ao final desse processo obtemos a denominada Celulose ECF - Elementar Chlorine Free. ^{1,2}

Nesse processo de obtenção de celulose, há a formação de subproduto, denominado licor negro. O mesmo contém parte da madeira dissolvida (lignina) combinada com reagentes químicos utilizados no início do processo. Por razões econômicas e ambientais é absolutamente necessário o reaproveitamento do licor negro. ^{1,2}

A recuperação desse licor negro é feita através da queima posterior à concentração do mesmo a aproximadamente 60% de sólidos e enriquecido com sulfato de sódio. Os fundidos,

após a dissolução e um tratamento adequado, transformam-se em licor, contendo reagentes químicos idênticos aos utilizados no início do processo. Uma das grandes vantagens no processo é o sistema de recuperação de reagentes associado a ele. A desvantagem está no alto custo de implementação, odor dos gases resultantes do processo, baixa alvura após cozimento em relação a outros processos, refletindo em um alto consumo de químicos no branqueamento.^{1,2}

Praticamente todo o processo de produção da celulose envolve geração de efluentes.³ A cada etapa do processo, novas substâncias vão sendo carregadas junto aos efluentes setoriais, tendo como destino à estação de tratamento de efluentes (ETE) da empresa.

Na ETE o efluente é tratado de modo a atender as portarias existentes e posteriormente é lançado em corpo receptor.

O seguimento industrial de celulose e papel representa um setor de extrema importância econômica. Conforme estatísticas de 2011/2012, no mundo produzem-se 400 milhões de toneladas de papel por ano. Em 2025, haverá acréscimo de 100 milhões de toneladas de papel, ou seja, mais de 25% sobre os 400 milhões.⁴ É considerável a preocupação com o consumo de recursos naturais, já que empresas de celulose e papel demandam uma quantidade de água em seu processo bem expressiva. O efluente gerado em diferentes setores na indústria de papel e celulose é complexo, contendo em sua composição compostos lignínicos, aromáticos, terpenos, ácidos resínicos, fitoesteróis, etc.^{5,6}

2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CELULOSE

O processo de tratamento de efluentes líquidos na ETE (Estação de Tratamento de Efluentes) tem como objetivo adequar a qualidade das águas residuais lançadas no corpo receptor à licença de operação da fábrica. O processo normalmente consiste em 5 etapas: Pré-tratamento (remoção de sólidos grosseiros e correção de pH); Tratamento Primário (remoção de fibras, resfriamento e homogeneização); Tratamento Biológico (remoção da DQO orgânica por microrganismos); Tratamento Terciário (clarificação/remoção da DQO através de coagulantes) e Sistema de Lodos (reunião e desaguamento dos lodos gerados nas etapas 1º, 2º e 3º).⁷

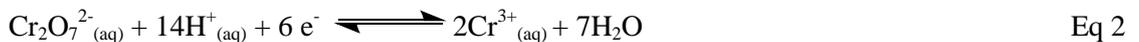
2.1.1 Controle Analítico do Efluente

A maior geração de efluente de empresas de celulose que utilizam o processo Kraft, ocorre durante o branqueamento da polpa (aproximadamente 40% da geração de efluentes). Nessa etapa que têm por objetivo remover a cor através da eliminação de grupos cromóforos com a aplicação de químicos que extraem a lignina restante da polpa, originam subprodutos como ácidos hexenurônicos e grupos carbonílicos. Esses subprodutos são arrastados pelo processo de lavagem da polpa para a estação de tratamento de efluentes juntamente com fragmentos de lignina. A composição dessa carga gerada é basicamente orgânica e de difícil remoção, e reflete diretamente nos resultados da DQO. Esse é um dos motivos dessa análise ser uma das mais importantes para o controle da eficiência da ETE em empresas de celulose.⁸

A análise de DQO seja por refluxo aberto, fechado ou colorimétrico, baseia-se na reação abaixo:



Sendo as semi- reações envolvidas:



Empresas que demandam uma faixa muito ampla de DQO, como as de papel e celulose, preferem normalmente o método de refluxo fechado titulométrico, onde após a digestão, o restante do dicromato de potássio que não foi oxidado pelos compostos orgânicos e inorgânicos provindos do efluente são oxidados por sulfato ferroso amoniacal.⁸

Também é adicionada a digestão o catalisador sulfato de prata já que há evidências na literatura sobre a oxidação ser mais efetiva quando é adicionado sulfato de prata ao meio reacional.

Uma particularidade de empresas desse segmento está na grande quantidade de íons cloreto em seu efluente. Esses íons podem interferir na análise de DQO como descrito no

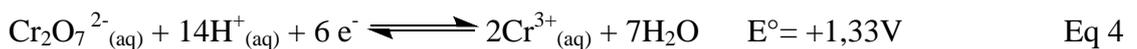
Standard Methods 21st, já que pode ser oxidado a cloro durante a análise, exercendo DQO, ou então, reagir com o catalisador e precipitar como cloreto de prata, causando uma redução da quantidade de catalisador em solução. Para minimizar esse interferente é adicionado sulfato de mercúrio, que forma precipitado de cloreto de mercúrio II, solúvel em meio ácido.⁹

O método de refluxo fechado é eficiente, mesmo em uma faixa de trabalho mais ampla de concentração, já que nesse tipo de processo as cargas químicas variam de setor para setor. Após a digestão, as amostras são resfriadas e tituladas em tituladores automáticos (figura 1), utilizando-se eletrodo de ouro e solução de sulfato ferroso amoniacal.

FIGURA 1 - Titulador automático Titrand, marca Metrohm



Em empresas que adotam o sistema de titulação automático, o ponto de viragem da titulação é determinado pela mudança brusca de diferença de potencial na titulação, o que caracteriza que todo o composto em questão sofreu o processo de oxi-redução.



O método de refluxo fechado (figura 2) não é rápido, assim como os demais métodos existentes. Necessita-se de 2 h à 150°C para garantir uma digestão completa. A vantagem desse método é em espaço pequeno, conseguir preparar até 20 amostras por vez.

FIGURA 2 - DQO pelo método de refluxo fechado, Standard Methods 21st



3 USO DE CARVÃO ATIVADO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES

O carvão ativo ou ativado é utilizado geralmente em efluentes para remoção de impurezas dissolvidas que geralmente são encontrados em pequenas proporções, porém causam odor, cor e gosto nos fluidos. Além disso, o carvão também remove compostos orgânicos, fenólicos e outras substâncias que acabam diminuindo a qualidade final da água. A composição do carvão ativo é carbono de grande porosidade, apresentando notáveis propriedades atribuídas à sua área superficial obtido a partir da queima controlada e não total. Sua área interna é formada por milhares de poros que tem a função de adsorver. As impurezas retidas pelo carvão no tratamento de efluentes, podem ser removidas e eliminadas junto com o mesmo.¹⁰

O carvão ativado possui características adsorptivas, que ocorre devido a adesão de moléculas ou partículas do adsorvente e do adsorvato a uma superfície ou o preenchimento de poros em um sólido. No caso do carvão ativado, essa adsorção favorece ligações apolares sobre substâncias polares. Os poros atraem proteínas, líquidos, gases, impurezas e outros compostos para dentro da matriz do carbono e essas impurezas ficam retidas no carvão e depois são desorvidas. Comparado com outros adsorventes comerciais, o carvão ativado tem grande potencial de atividade de adsorção, estabilidade física, química excelente, e a facilidade de produção a partir de materiais facilmente disponíveis.¹⁰ O fundamental é produzir carvões ativados a partir de matéria-prima de baixo custo, como resíduos agrícolas e/ou rejeitos industriais.

4 REJEITOS DO DIGESTOR DE CELULOSE

Nem toda a madeira que passa pelo digestor é bem impregnada e de cozimento fácil e homogêneo. Há cavacos mais densos, mais espessos, sobre-dimensionados, nós de madeira (pontos de inserção dos galhos no tronco) que acabam não tendo suas fibras individualizadas e necessitam ser separadas da polpa que segue o processamento para a produção de celulose. Esses rejeitos são inevitáveis no processo, mesmo com picadores e digestores modernos com alta tecnologia. Esse rejeito é composto basicamente de fibra de celulose de eucalipto, componentes agregados à celulose, hidróxido de sódio e sulfeto (processo Kraft). Celso Foelkel, estudioso ligado à busca de soluções para problemas de resíduos sólidos nas fábricas de celulose e papel diz:

“Se perdemos rejeitos do digestor, perdemos madeira, álcali ativo, licor preto e o calor desses rejeitos que poderiam ser reaproveitados no processo. Além disso, pagamos o custo da disposição e tratamento da poluição. Rejeitos do digestor são resíduos problemáticos, pois possuem alcalinidade ativa, pH alto, lixiviam líquido escuro, e com isso, possuem impacto ambiental substancial.” (Celso Foelkel, junho 2007).

A classificação desse resíduo acordo com a NBR 10.004 de 2004 é classe I¹¹, e deve passar por complexos processos de tratamento antes da disposição final, indo para aterros de resíduos químicos destinados a esse fim.

A proposta de utilização de resíduo do digestor de uma empresa de celulose da região metropolitana de Porto Alegre ofereceria destino aproximado à 3600 toneladas por ano de rejeitos produzidos.

5 CARVÃO ATIVADO

5.1 PRODUÇÃO CARVÃO ATIVADO

Os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos. Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são: cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, ossos de animais, caroços de frutas, grão de café, entre outros materiais

carbonáceos. As condições de processamento do carvão ativado tem alguma influência na estrutura e propriedade do produto final, mas estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor¹².

Pode-se obter carvão ativado de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita¹³. A carbonização versa no tratamento térmico do precursor em atmosfera inerte (temperatura superior à 200°C). Nessa etapa há a remoção de componentes voláteis e gases leves como o CO, H₂, CO₂, CH₄, etc. produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a futura ativação. Os átomos de carbono residual são agrupados em pilhas de chapas aromáticas lisas conhecidas como cristalitos grafíticos elementares. A disposição desses cristalitos é irregular, deixando interstícios livres entre eles, e aparentemente como resultado da deposição e decomposição de alcatrões, esses espaços são preenchidos ou bloqueados com carbonos desorganizados. Por isso, poros muito finos e fechados são criados nessa etapa, e o produto carbonizado tem geralmente uma pequena capacidade de adsorção^{14,15}. Os parâmetros importantes que irão determinar o rendimento e qualidade do carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, a vazão de gás de arraste e a natureza da matéria-prima¹⁶. Na ativação, o carvão obtido por carbonização de materiais celulósicos e carvão mineral é essencialmente microporoso, mas esta microporosidade pode tornar-se ocupada ou parcialmente bloqueada com o alcatrão ou outros produtos de decomposição¹⁴. Utiliza-se a gaseificação para aumentar o volume destes microporos, usualmente acompanhada por reação com vapor de água ou dióxido de carbono acima de 800°C, pelo qual as moléculas de gás penetram no interior do carvão para remover átomos de carbono¹⁴. Assim, essa etapa é fundamental para promover o aumento da porosidade do carvão. Existem dois tipos de ativação, a química e a física. Na ativação química utiliza-se agentes desidratantes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado com posterior carbonização a temperaturas de 350-900°C. Em seguida o reagente químico é removido por extração ácida ou alcalina, dependendo do agente ativante utilizado liberando os poros do carvão ativado¹⁷. Na ativação física o material é gaseificado pela oxidação com vapor d'água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura desses gases, em uma faixa de temperatura entre 750°C e 1.100°C¹². Durante o processo de ativação física, o carbono desorganizado contido no material carbonizado é o primeiro a reagir com os gases desse processo, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes¹². Esta reação entre o gás e os átomos de carbono mais reativos (mais insaturados) elimina como CO esses átomos. A perda

seletiva de carbono produz um alargamento da porosidade, de forma que os microporos do material carbonizado sejam acessíveis às substâncias, onde o volume dos poros aumenta quanto mais se prolongue a ativação¹⁴. Um maior desenvolvimento da porosidade depende do mecanismo de remoção de carbono através da formação de sítios ativos¹⁵.

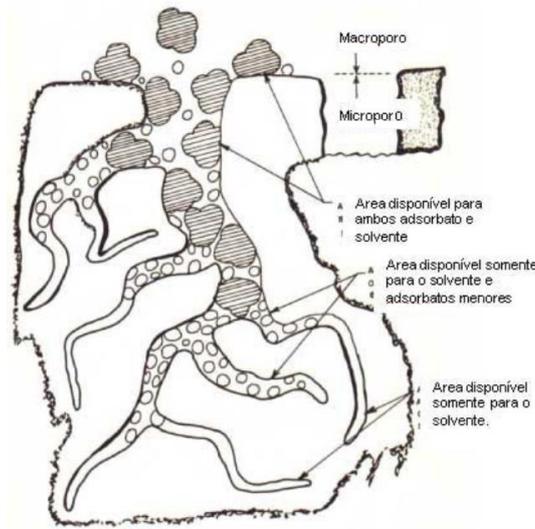
A ativação física, normalmente, produz uma estrutura de poro tipo fissura bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases; já a ativação química gera carvões com poros grandes, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção de compostos dissolvidos em solução^{12,16}. O grau de carbonização e ativação é qualificado pelo Grau de Conversão (GC), dados em termos de porcentagem pela Equação 7, onde m_0 e m_f são as massas iniciais e finais respectivamente.

$$GC = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad \text{Eq 7}$$

5.2 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

No processo de adsorção, moléculas, átomos ou íons de um fluído (gás ou líquido) irão difundir até a superfície de um sólido adsorvente e irão se ligar a este sólido devido a forças intermoleculares. O soluto adsorvido é chamado de adsorvato e o sólido com capacidade de adsorver este soluto é chamado de adsorvente. Este sólido deverá ter uma grande área superficial por unidade de volume, muitos poros com pequenos diâmetros interconectados (figura 3). A adsorção pode ser classificada como química ou física. A adsorção física é devida principalmente a forças de van der Waals. Na adsorção química, ocorre reação entre o sólido e o adsorvato. A adsorção de um componente de uma fase líquida é utilizada para a remoção de compostos orgânicos de correntes aquosas ou soluções orgânicas e remoção de corantes. Na fase gasosa a adsorção é utilizada para remoção de água (vapor) de hidrocarbonetos, compostos de enxofre do gás natural, solventes orgânicos de correntes de ar e remoção de compostos responsáveis por odores em correntes¹⁸.

FIGURA 3: Adsorção em carvão ativado



Fonte: Alphacarbo¹⁹

Propriedades físicas dos Adsorventes¹⁸.

- alta seletividade
- alta capacidade
- estabilidade química e física
- boas propriedades mecânicas para prevenir quebra ou erosão no sólido adsorvente
- facilidade de regeneração
- baixo custo

Existem diversos adsorventes, no mercado, e o carvão ativado já é conhecido popularmente para remoção de poluentes em efluentes. O custo dos carvões ativados comerciais é ainda um dos empecilhos do seu uso em larga escala industrial, o que tem conduzido o desenvolvimento de novos produtos adsorventes, de custo inferior aos carvões ativados.²⁰

O carvão ativado é um material amorfo obtido pela carbonização de numerosos materiais como madeiras e casca de vegetais. É ativado usualmente por ar quente ou vapor. Possui área superficial de $300-1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ com diâmetro de poro de $10-60 \text{ \AA}$. Compostos orgânicos são geralmente adsorvidos por carvão ativado. A capacidade de carvão ativado para adsorver poluentes a partir de soluções aquosas depende de dois fatores principais, as

condições experimentais dos processos de ativação^{21,22} e da natureza do material orgânico utilizado para a preparação de carvão ativado.^{23,24}

A distribuição, volume de poros e área de superfície são importantes para controlar o acesso das moléculas do adsorvato para a superfície interna do carvão ativado.²⁵

Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisiossorção) ou química (quimiossorção). A fisiossorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Nesse tipo de interação a substância adsorvida não penetra na estrutura do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície.²⁵

Adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. Na quimiossorção as forças de interação adsorvato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimiossorção há a formação de uma ligação covalente entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente.

A descoloração do efluente é o resultado de dois mecanismos, a adsorção e a troca iônica (sítios com cargas no adsorvente) e é influenciada por fatores físico-químicos, tais como a interação entre adsorvato e o adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho de partícula, tamanho de poros do adsorvente, temperatura, acidez da solução do adsorvato (pH) e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.²⁵

5.2.1 Isotermas de Adsorção

Na adsorção é estabelecido um equilíbrio dinâmico com distribuição do soluto entre o fluido e o sólido adsorvente. Este equilíbrio é expresso por uma relação de concentrações q x C , onde q é a quantidade de soluto (adsorvato) adsorvido por quantidade de adsorvente e C é a quantidade de soluto no fluido por volume de fluido. Estas relações de equilíbrio são conhecidas por isotermas de adsorção e são determinadas experimentalmente. Essa

característica é uma das mais importantes de um adsorvente, e fundamental para propor um sistema de adsorção. ^{26,27,28}

A relação matemática da quantidade adsorvida em equilíbrio serve para prever quantitativamente o comportamento de adsorção de diferentes sistemas adsorvato-adsorvente ou para várias condições dentro de um mesmo sistema. Os parâmetros de isotermas de equilíbrio podem fornecer algumas informações sobre o mecanismo de adsorção e propriedades superficiais bem como a afinidade do adsorvente. ^{27,28}

Em alguns sistemas pode-se traçar uma curva de concentração do soluto em função da concentração da fase fluida, à temperatura constante. Essas curvas obtidas são as isotermas de adsorção. A intensidade de adsorção dependerá de vários fatores - temperatura, natureza do adsorvato e do adsorvente, e concentração.

Existem diversos modelos para representação deste equilíbrio. Para a adsorção de soluções, os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson são os mais empregados.

O modelo de isoterma de Langmuir está baseado na proposição de que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos; cada sítio pode reter somente uma única espécie adsorvente; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorvidas. ^{27,29}

A equação da isoterma de Langmuir é:

$$q_e = \frac{Q_{max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad \text{Eq 8}$$

Onde C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg.L^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L.mg^{-1}), $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg.g^{-1}) assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente. ^{27,28}

O modelo de isoterma de Freundlich ^{27,28} assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorvato. Teoricamente, esse comportamento é amplamente aplicado a sistemas heterogêneos. Esse modelo segue um comportamento exponencial dado pela equação:

$$q_e = K_F \times C_e^{n_s} \quad \text{Eq 9}$$

Sendo K_F é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg.g}^{-1} (\text{mg.L}^{-1})^{-1/n_F}$] e n_F é o expoente de Freundlich (adimensional). ^{27,30}

No modelo de isoterma de Sips combina os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. ^{27,31}

A equação é:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \times K_S \times C_e^{n_s}}{1 + K_S \times C_e^{n_s}} \quad \text{Eq 10}$$

Na qual K_S é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips (mg L^{-1})^{-1/n_s} e Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), e n_s é o expoente de Sips (adimensional). Em baixas concentrações de adsorvato esse modelo assume a forma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações assume a forma de Langmuir em monocamadas . ^{27,31}

O modelo de Isoterma de Redlich-Peterson descreve uma isoterma de equilíbrio por meio de uma equação empírica . ^{27,32}

$$q_e = \frac{K_{RP} \times C_e}{1 + a_{RP} \times C_e^g} \text{ sendo } 0 \leq g \leq 1 \quad \text{Eq11}$$

Onde K_{RP} e a_{RP} são constantes de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades ($L \cdot g^{-1}$) e ($mg \cdot L^{-1}$) e g é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional), cujo valor deve ser entre zero e um. Esta equação pode ser reduzida para uma isoterma linear no caso de baixa cobertura na superfície ($g = 0$) e para isoterma de Langmuir quando g for igual a 1. ^{27,32}

6 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Coletado na saída do digestor de cavacos em uma empresa de celulose da região metropolitana de Porto Alegre, os rejeitos do digestor foram enviados para o laboratório. Realizou-se secagem em estufa à $105^{\circ}C$, moagem, com auxílio de grau e pistilo, e retirada uma amostra representativa de 50g e acrescido de 10g de cal ($CaCO_3 + Ca(OH)_2 + CaO$), um componente inorgânico para evitar impregnação do material carbonizado. ^{33,34} Adicionou-se 40 g de componentes inorgânicos como agentes de ativação, $ZnCl_2$ e $FeCl_3$, 20g de cada. A pasta formada foi novamente seca e moída, e inserida no reator de quartzo. O reator foi colocado na posição vertical em um forno de microondas convencional adaptado, para que o óleo pirolítico formado possa escorrer por gravidade, evitando um bloqueio dos poros do adsorvente. ^{35,36}

O $ZnCl_2$ e o $FeCl_3$ permitiram a transmissão da radiação de microondas para a matriz carbônica que é transparente a esse tipo de radiação ³⁷. Dessa maneira, tanto o uso da pasta de cal, quanto aos agentes ativadores inorgânicos dispersam melhor a matriz orgânica, facilitando a transmissão da energia de microondas no precursor orgânico ³⁷. Foram realizados 3 ciclos de 3 minutos cada, com potência de 900W. O tempo total de pirólise, o que inclui o tempo de arrefecimento do reator de quartzo foi menos de 20 minutos.

Após determinação do rendimento, partindo do presuposto que as 50g de inorgânicos adicionados não sofreu nenhuma alteração de peso, o adsorvente foi lixiviado dos inorgânicos. Nessa etapa, foi adicionado o carvão obtido no reator à 500mL HCl 6M em balão de reação adaptado com condensador de refluxo, e o sistema foi refluxado à $100^{\circ}C$ por 4 h sob agitação magnética. A lixiviação é uma etapa fundamental do processo de preparação do carvão ativado, eliminando os componentes inorgânicos da matriz do carvão, deixando os poros livre para cumprir sua função de adsorvente.

Após o carvão foi lavado com aproximadamente 3 litros de água, seco em estufa à 105°C, moído novamente com auxílio de grau e pistilo e utilizado para ensaios de eficiência com efluente industrial provindo de indústria de papel e celulose.

Utilizou-se 50mL de efluente industrial com 0,50g de carvão ativado comercial ou carvão ativado produzido de rejeito do digestor. Sob agitação, carvão e efluente ficaram em contato durante 6 h, logo após foi efetuada uma filtração para separar o carvão ativado do licor e posteriormente analisou-se comparativamente o carvão antes da adsorção e após a adsorção. O efluente industrial também foi filtrado, de forma a minimizar a interferência da filtração nos testes.

Os ensaios realizados no laboratório da Celulose riograndense foram: determinação de metais via ICP-OES, clorato por cromatografia iônica de alto desempenho, cloretos por potenciometria, DQO por refluxo fechado e titulação potenciométrica.

Também realizou-se um ensaio exclusivo para DQO, variando apenas a quantidade de carvão (100.0 a 700.0 mg) para o mesmo volume de efluente e tempo de agitação.

O poder calorífico foi realizado em laboratório externo, LAEC - Laboratório de Análises e Ensaio de Carvão, localizado na rua Pascoal Meller nº 73 em Criciúma, Santa Catarina.

As análises de BET e BJH previstas não foram realizadas em função do tempo disponível para entrega do projeto.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 1 - Teor de cinza e poder calorífico do carvão ativo obtido de rejeito do digestor.

	Teor de Cinza %	Poder Calorífico Cal.g ⁻¹
CRD	3,2	9283
Carvão Mineral	32,0	5156

Os dados da tabela 1 indicam que o poder calorífico do material analisado é superior ao carvão mineral, utilizado para queima em caldeira, e possui um residual de cinzas muito mais baixo que o carvão mineral. A diferença no residual de cinzas afeta o impacto de emissões de particulados na atmosfera. O carvão ativado como fonte de energia geraria emissões de particulados para a atmosfera muito inferior ao carvão mineral, e geraria mais energia com uma quantidade bem menor.

TABELA 2 - Resultados da determinação de cátions em ICP-OES para efluente Industrial e após 6h de adsorção em carvão ativado obtido de rejeito do digestor.

	Mg mg .L ⁻¹	Mn mg .L ⁻¹	Ba mg .L ⁻¹	Si mg .L ⁻¹	S mg .L ⁻¹	Fe mg .L ⁻¹	P mg .L ⁻¹	Al mg .L ⁻¹	Zn mg .L ⁻¹	B mg .L ⁻¹	Sr mg .L ⁻¹
Efluente Industrial	2,96	0,325	0,108	5,27	120	1,98	1,26	5,96	0,015	1,42	0,557
Efluente industrial adsorvido CRD	2,97	0,183	0,07	5,04	121	ND	ND	0,632	0,259	1,33	0,497

Na tabela 2 verifica-se um significativo potencial de adsorção do carvão ativado no efluente industrial. Dos 11 elementos analisados, 8 obtiveram diminuição. Para zinco, há um acréscimo, evidenciando a necessidade de lavar ainda mais o carvão ativado após a pirólise.

TABELA 3 - Resultados da determinação de cátions em ICP-OES para efluente Industrial e após 6h de adsorção em carvão ativo comercial.

	Mg mg .L ⁻¹	Mn mg .L ⁻¹	Ba mg .L ⁻¹	Si mg .L ⁻¹	S mg .L ⁻¹	Fe mg .L ⁻¹	P mg .L ⁻¹	Al mg .L ⁻¹	Zn mg .L ⁻¹	B mg .L ⁻¹	Sr mg .L ⁻¹
Efluente Industrial	3,72	0,38	0,172	1,23	96	1,91	1,07	4,81	0,045	1,06	0,515
Efluente industrial adsorvido CC	4,81	0,192	0,121	ND	101	0,136	0,527	0,445	0,03	0,8	0,531

Na tabela 3, observando o comportamento do efluente com carvão comercial grau analítico teve os mesmo 11 elementos analisados e 8 elementos obtiveram diminuição. Para magnésio e estrôncio obteve-se um aumento nas suas concentrações após contato com o

efluente. Esse aumento deve estar relacionado com a matriz de preparação do carvão ativo comercial.

TABELA 4 - Resultados das determinações de pH, DQO, Cloreto e Clorato para efluente Industrial e após 6h de adsorção em carvão ativado obtido de rejeito do digestor.

	pH	DQO mg.L ⁻¹	cloretos mg.L ⁻¹	Clorato mg.L ⁻¹
	-			
Efluente Industrial	6,8	221	405	0,246
Efluente industrial adsorvido CRD	8,2	54	465	0,290

TABELA 5 - Resultados das determinações de pH, DQO, Cloreto e Clorato para efluente Industrial e após 6h de adsorção em carvão ativo comercial.

	pH	DQO mg.L ⁻¹	cloretos mg.L ⁻¹	Clorato mg.L ⁻¹
	-			
Efluente Industrial	6,8	220	396	0,126
Efluente industrial adsorvido CC	8,1	40	409	0,132

Na Tabela 4 e 5, vemos um excelente potencial de adsorção de compostos que acarretam a DQO, mas um aumento nas concentrações tanto de cloreto quanto de clorato ao efluente foi evidenciada no uso dos dois carvões ativados. A concentração de cloretos aumentada no uso do carvão ativado produzido deverá reduzir utilizando uma quantidade maior de água de lavagem no processo, já que cloretos são substâncias com ótima solubilidade em água.

TABELA 6 - Comparação geral da adsorção em efluente industrial do carvão ativado comercial com carvão ativado obtido de rejeito do digestor

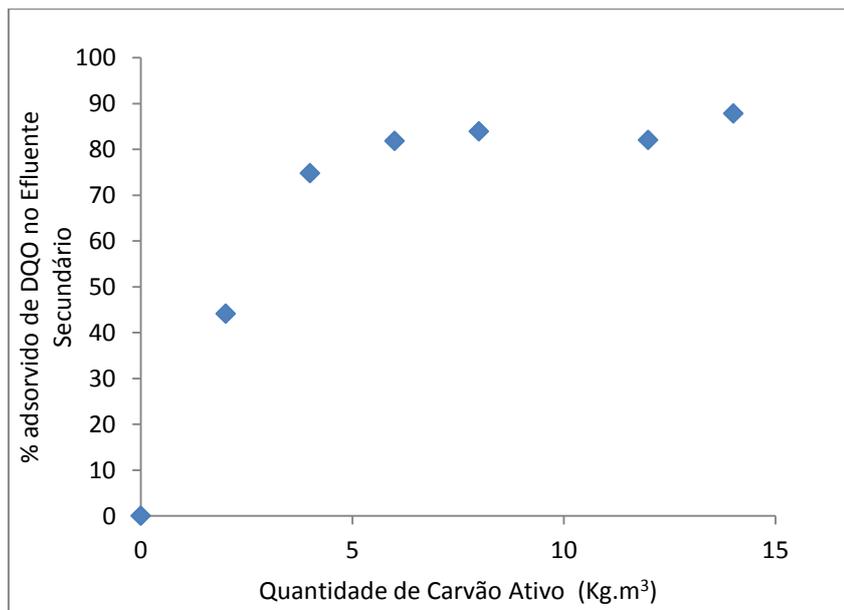
	Mn Redução %	Ba Redução %	Si Redução %	Fe Redução %	P Redução %	Al Redução %	B Redução %	Sr Redução %	DQO Redução %
Efluente industrial adsorvido CRD	44	35	4	100	100	89	6	11	76
Efluente industrial adsorvido CC	49	30	100	93	51	91	25	-3	82

Fazendo um apanhado geral do desempenho do carvão ativado comercial e o carvão ativado produzido em laboratório, comparando os parâmetros analisados, ambos se equivalem. As maiores diferenças foram em silício, ficando o carvão ativado comercial com um desempenho muito superior, para o parâmetro de fósforo total, o carvão ativado produzido teve um desempenho duas vezes melhor que o comercial.

TABELA 7 - Avaliação da DQO no efluente Industrial com diferentes quantidades de adsorvente.

Concentração carvão no efluente kg.m ³	DQO mg.L ⁻¹	Adsorção de DQO %
0	207	0
2	115	44
4	52	75
6	38	82
8	33	84
12	37	82
14	25	88

FIGURA 4 - Dispersão Linear da adsorção da DQO em diferentes concentrações de carvão ativado produzido.



Na tabela 7 encontra-se os resultados da DQO do efluente industrial após 6h de contato com quantidades diferentes de carvão ativado produzido. Visualizando a figura 4,

evidencia-se que a partir de 6 kg.m^3 de concentração de carvão ativo não obtém-se ganhos mais significativos na adsorção, ocorrendo uma certa estabilização na quantidade de carga adsorvida. Entre 2 e 4 kg.m^3 encontra-se a concentração ideal de redução da DQO do efluente industrial, sendo a faixa ideal para substituir o sulfato de alumínio em planta de tratamento de efluente de celulose.

A figura 5 demonstra a variação da coloração do efluente após as adsorções em carvão ativado produzido com o rejeito do digestor que constam na tabela 7.

FIGURA 5 - Efluente Industrial adsorvido em ordem crescente de concentração (esquerda para direita) de carvão ativado de rejeito do digestor após 6h.



7.1 ANÁLISE DE CUSTOS DE PRODUÇÃO

A análise de custos aqui apresentada leva em consideração a mesma técnica proposta neste projeto tecnológico, e exclui os custos de construção e manutenção da provável planta de carvão ativado. Os valores de referência dos insumos utilizados foram obtidos através de uma pesquisa de mercado, e não estão incluídos os impostos. Todos os valores de peso referidos no projeto estão em base seca.

TABELA 8 - Média de mercado de insumos para produção de 1 tonelada de carvão ativado de rejeito do digestor em micro-ondas.

Insumo	Unidade	Custo U\$ unitário	Quantidade Necessária	U\$ aproximado
Cal	ton	100	0,66	66
Cloreto de Zinco	ton	1100	1,32	1.452
Cloreto de Ferro	ton	700	1,32	924
HCl 33%	ton	200	43,74	8.749
Água Desmi #	m ³	0,52	0,198	0,103
Energia Lixiviação (custo residencial CEEE)	KWh	0,31257	50690	15.844
Energia Pirólise (custo residencial CEEE) *	KWh	0,31257	11880	3.713

* Considerando a mesma eficiência energética de 71% do aparelho utilizado em bancada.

Valor referente ao processo de desmineralização da água

O valor médio de mercado do carvão ativado comercial é U\$ 2500 por tonelada. O carvão utilizado para teste comparativo é de grau analítico da marca Merck, e é vendido em embalagens de 250g com custo em torno de U\$150.

Somando-se os custos de insumos da tabela 8, a produção de 1 tonelada de carvão, utilizando o rejeito do digestor pelo método de aquecimento por micro-ondas, seria de U\$30.748. Esse alto custo está no processo de lixiviação dos componentes inorgânicos. Mesmo considerando que os agentes de ativação (cloretos) sejam reutilizados, o consumo de ácido clorídrico e energético se manteria, e o custo de produção para as próximas toneladas ficaria por volta de U\$ 28.306. Esse valor superior ao custo de mercado do carvão ativado comercial aparentemente inviabilizaria a produção de carvão ativado a partir de rejeitos do digestor.

TABELA 9 - Custo para enviar o rejeito do digestor para aterro de resíduos.

	Unidade	Quantidade	U\$ aproximado
Aterro de Resíduos	m ³	1	32
Transporte até Aterro	m ³	1	20

FONTE: Celulose Riograndense LTDA

Projetando uma produção de 1 tonelada de carvão ativado, dar-se-ia destino à 3,3 toneladas de rejeito de digestor. Uma empresa antiga que produz cerca de 450mil toneladas ano de celulose gera 3600 toneladas ano de rejeito, em volume aproximadamente 4000 metros cúbicos.

Considerando-se a tabela 9, e a densidade dos rejeitos de aproximadamente 900Kg.m³, para envio de 3,3 toneladas de rejeito para aterro de resíduos, que produzem 1 tonelada de carvão ativo, gastar-se-ia U\$ 191. Para a produção total de 3600 toneladas, seria um custo de U\$ 208.000 ano.

TABELA 10 - Quantidades médias necessárias de insumos para tratar efluente de empresa de celulose após tratamento biológico.

	Unidade	Quantidade	U\$ aproximado
Capacidade Tanque 1	m ³	7700	-
Capacidade Tanque 2	m ³	7700	-
Sulfato de Alumínio 50%	ton	15,4	1971
Polímero Não Iônico Floerger	kg	27,72	98
Consumo Total Carvão	ton	32,34	915429

FONTE: Celulose Riograndense LTDA

Analisando as tabelas 9 e 10 podemos refletir um pouco mais sobre a potencialidade futura de produção desse produto. Na tabela 10 verifica-se que o custo de insumos após tratamento biológico, onde a DQO está próxima à 200 mg.L⁻¹ e deverá reduzir 50% de seu valor nominal, gasta-se hoje cerca de U\$2.069 em sulfato de alumínio e polímero não iônico.

Levando em consideração que para produzir a primeira tonelada de carvão ativado o custo total seria de U\$30.748 menos o valor de U\$191 não utilizado para destinar esse resíduo para aterro, mas que para essa quantidade de efluente seriam necessárias 32,34 toneladas de carvão ativado (valor estabelecido com base na tabela 7), e após a primeira tonelada produzida o custo cai para U\$ 28.115 (já descontando o não envio para aterro de resíduos), após tratar 441 vezes essa quantidade de efluente os custos com sulfato de alumínio e polímero aproximadamente se equivaleriam, em U\$ 911.681. A vazão média de efluente de uma empresa de 450mil toneladas ano de celulose após o tratamento biológico fica próxima à 2400 m³.h⁻¹ em cada tanque. Sendo assim, a cada 3,2 horas os tanques estarão cheios novamente. Em 58 dias haverá equivalência de custos, supondo que para dessorver os compostos geradores de carga no efluente e adsorvidos no carvão ativado produzido sejam lixiviados apenas com retrolavagem sobre pressão em linha.

8 CONCLUSÕES

Os rejeitos originários do digestor de celulose forneceram um carvão com ótimo potencial para adsorção de demanda química de oxigênio e outros elementos em efluente de indústria do mesmo seguimento como proposto inicialmente. É necessário realizar mais testes para estudar as características estruturais desse carvão ativado, como à área superficial específica, a distribuição de tamanhos de poros utilizando isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e outras técnicas de caracterização do adsorvente.

O método de obtenção de carvão ativo por micro-ondas mostrou-se rápido e eficiente. Entretanto, na projeção em escala industrial os custos energéticos da lixiviação ainda são muito significativos.

As interações do carvão ativado produzido com o efluente industrial devem ser estudadas. É fundamental compreender o tipo de adsorção que ocorre (física ou química) para destino correto do carvão ativado gerado após esse contato.

Estudos de aplicação do carvão ativado após longos períodos de adsorção podem ser levados em consideração para uso como fonte energética, através de queima em caldeira. A energia fornecida pelo sistema depois de longos anos de produção poderia, talvez, sustentar energeticamente a produção de carvão ativado, e seu baixo resíduo inorgânico de queima gerado também poderia ser avaliado para utilização em indústria de construção civil para a fabricação de tijolos, telhas, etc.

Sendo assim, é relevante o potencial de aplicação dos rejeitos do digestor de empresa de celulose para fabricação de carvão ativado, tendo em vista o ciclo autossustentável proposto.

9 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

- [1] IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO. **Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2ª ed. São Paulo: 1988.
- [2] Celulose Riograndense. **Manual do Branqueamento -MT/PC-010 -UG**.2010.
- [3] FONSECA, J.A.V. M.; BARBOSA, M.; PINTO,N.O.; SALAN,R.S.; SOBRINHO,G.D.; BRITO,N.N.; CONEGLIAN, C. M. R.; TONSO,S.; PELEGRINI,R. Tratamento de Efluentes Líquidos de Indústrias de Papel e Celulose. Disponível< http://www.universoambiental.com.br/novo/artigos_ler.php?canal=1&canallocal=1&canalsub2=1&id=4 > acesso em 02 de outubro de 2014.
- [4] HINOJOSA, E.A.L. ; XAVIER, C. Processos de adsorção em carvão ativado e argila para remoção de Matéria Orgânica e cor em efluente kraft. Disponível< <http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/5/3701-17130.html> > acesso 26 outubro 2014
- [5] LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. **Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater**. WaterResearch. 33. p. 2511-2516. 1999.
- [6] NOLASCO, M.A. **Tratamento biológico de efluentes da indústria de celulosa e papel por aeração estendida modificada**. In: congresso anual de celulose e papel. p.465-474.São Paulo, 1997.
- [7] CELULOSE RIOGRANDENSE. **Manual de Operação da ETE -MT/PC-019 -UG**. 2010.
- [8] PEREIRA, P.B. **Gerenciamento analítico de efluentes em empresa de papel e celulose**. Relatório de Estágio. UFRGS. Porto Alegre. 2012.
- [9] **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. 21st ed. Washington: APHA, 2005.
- [10] LEGNER, C. O uso do carvão no processo de tratamento de água. Revista TAE. Disponível em <<http://www.revistatae.com.br/noticiaInt.asp?id=4922> > acesso em 10 de agosto de 2014.
- [11] FOELKEL,C. ABTCP: Resíduos sólidos industriais da produção de celulose Kraft de Eucalipto. Disponível< em http://coral.ufsm.br/dcfl/seriestecnicas/capitulo_residuos.pdf > acesso 02 setembro 2014.
- [12] FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2008.

- [13] CLAUDINO.A. **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2003.
- [14] REINOSO,F.R.; MOLINA, M.S. **Textural and chemical characterization of carbons microporous: Advances in colloid and interface**. Science.76-77.p. 271-294. 1998.
- [15] WIGMANS.T. **Industrial Aspects of Production an use of Activated Carbons**. Carbon. 27. p. 13-22. 1989.
- [16] SOARES.A.G. **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. 2001.
- [17] NASRIN,R.K; CAMPBELL,M; SANDI,G; GOLÀS,J. **Production of micro- and mesopores activated carbon from paper mill sludge: I Effect of zinc chloride activation**. Carbon 38. p.1905-1915. 2000.
- [18] GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles :includes unit operations**. 3ª Ed. Prentice Hall PTR. cap12.
- [19] ALPHACARBO. Banco de dados. Disponível< <http://www.alphacarbo.com.br/old/origens.php> > acesso 26 outubro 2014
- [20] VIRARAGHAVAN,T.; FLOR, M.A. **Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite**. Journal of Hazaourds Materials 57. p. 59-70. 1998.
- [21] MARSH,H.; REINOSO, F.R. **Activated Carbon**. Amsterdam. 2006.
- [22] REINOSO, F.R.; ESCRIBANO, A.S. **Porous carbons in adsorption and catalysis: Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials Volume 5: Biomolecules, Biointerfaces, and Applications**. Academic Press. Oxford.2001.
- [23] CALVETE, T; LIMA, .E.C.; CARDOSO, N.F. ; VAGHETTI, J.C.P. ; DIAS, S.L.P.; PAVAN, F.A. **Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies**. J. Environ. Manage. 91. p.1695-1706. 2010.
- [24] CARDOSO, N.F.; PINTO, R.B.; LIMA, E.C.; CALVETE,T.; AMAVISCA, C.V. ; ROYER, B.; CUNHA, M.L.; FERNANDES, T.H.M.; PINTO, I.S. **Removal of Remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption**. Desalination 269 .p. 92-103. 2011.

- [25] JÚNIOR, A.A.S. **Novo material orgânico como base para a preparação de carvão ativado.** Trabalho de conclusão de curso. Química Industrial. UFRGS. 2008.
- [26] GUPTA, V.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbants for dye removal—a review.** J. Environ. Manage. 90. p. 2313.2009.
- [27] CARDOSO, N.F. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente.** Dissertação de mestrado. UFRGS. Porto Alegre. 2010.
- [28] KUMAR, Y.; KING, P.; PRASAD, V. **Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.--a marine green algae .** J. Hazard. Mater. p.137 - 367. 2006.
- [29] LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** J. Am. Chem. Soc. 40. p.1361.1918.
- [30] FREUNDLICH, H. **Über die Adsorption in Lösungen.** Z. Phys. Chem. p.57-385.1906.
- [31] **On the structure of a catalyst surface.** J. Chem. Phys. 16.p. 490. 1948.
- [32] REDLICH, O.; Peterson, D. **A Useful Adsorption Isotherm.** J. Phys. Chem. 63.p.1024. 1959.
- [33] QIN, C.; CHEN, Y.; GAO, J.M. **Manufacture and characterization of activated carbon from marigold straw (*Tagetes erecta* L) by H₃PO₄ chemical activation.** Mat. Lett. 135 . p.123-126.2014.
- [34] NJOKU, V.O. ; FOO, K.Y. ; ASIF, M. ; HAMEED, B.H. **Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye Adsorption.** J.Chem. Eng. 250. p. 198-204. 2014.
- [35] SANTOS, D.C.; ADEBAYO, M.A.; PEREIRA, S.F.P. ; PROLA, L.D.T. ; CATALUÑA, R.; LIMA, E.C. ; SAUCIER, C.; GALLY, C.R.; MACHADO, F.M. **New Carbon Composite Adsorbents for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies.** Korean J. Chem. Eng. 31. p.1470-1479. 2014.
- [36] RIBAS, M.C.; ADEBAYO, M.A.; PROLA, L.D.T.; LIMA, E.C. ; CATALUÑA, R.; FERIS, L.A.; PUCHANA-ROSETO, M.J. ; MACHADO, F.M. ; PAVAN, T. CALVETE, F.A. **Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions.** Chem. Eng. J. 248 .p. 315-326.2014

[37] SAUCIER,C.; LIMA,E.C. ;PROLA, L. D.T. ; THUE,P.S. ; CATALUÑA,R.; PUCHANA-ROSETO, M.J.; ADEBAYO,M.A.; MACHADO, F.M. **Microwave-assisted activated carbon from agricultural waste as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents**. Artigo submetido à publicação em Journal of **Hazardous Materials**. 2014.

[38] CELULOSE RIOGRANDENSE. **Apresentação Visitantes Interior**. Disponível: Banco de Dados da Empresa, Acesso em setembro 2014.

ANEXO 1 – LAUDO DE ANÁLISE PODER CALORÍFICO CARVÃO MINERAL

Página 1 de 1

SATC - Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
LAEC - Laboratório de Análises e Ensaios de Carvão
Rua Pascoal Møller, 73 - Bairro Universitário Criciúma/SC - CEP. 88.805-380
Fone: 0xx48-3431-7516 - Fone/Fax: 0xx48-3431-7515 - E-mail: laec@satc.edu.br

RELATÓRIO DE ANÁLISES/ENSAIOS N.º: 3371/2014

AMOSTRAGEM
Método: X
Local da Coleta: X
Data: X
Representatividade: X
Observações: X

Descrição da Amostra: N.º lote: 0027/2014A - 4665860tn
Tipo da Amostra: CARVÃO
Cliente: CMPC CELULOSE RIOGRANDENSE
Endereço do Cliente: RUA SÃO GERALDO
Contratante: CMPC CELULOSE RIOGRANDENSE
Data de Recebimento: 09/09/2014
Considerações: Os Resultados contidos neste relatório tem significado restrito à amostra analisada/ensaada.

DETERMINAÇÃO DA UMIDADE TOTAL

Método: PO - 064 - Rev 05

Resultado (%): **9,46**

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS

Método: PO - 158 - Rev 02

Resultado (%): **32,01**

DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Método: PO - 063 - Rev 13

Resultado(Cal/g): **5156**

DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DE HIGROSCOPIA

Método: PO - 158 - Rev 02

Resultado (%): **6,56**

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIAS VOLÁTEIS

Método: PO - 158 - Rev 02

Resultado (%): **25,10**

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE TOTAL

Método: PO - 064 - Rev 08

Resultado (%): **0,69**


GILDA DE SOUZA RODRIGUES DA SILVA
CRQ 13.300436 - 13.º Região
Gerente Técnico

Criciúma, 15 de Setembro de 2014.
Este relatório não poderá ser reproduzido sem autorização formal.

SATC - Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
 LAEC - Laboratório de Análises e Ensaios de Carvão
 Rua Pascoal Meier, 73 - Bairro Universitário - Criciúma/SC - CEP: 88.805-380
 Fone: 0xx48-3431-7315 Fone/Fax: 0xx48-3431-7315 E-mail: laec@satc.edu.br

RELATÓRIO DE ANÁLISES/ENSAIOS Nº: 4180/2014

AMOSTRAGEM
 Método: X
 Local da Coleta: X
 Data: X
 Representatividade: X
 Observações: X

Descrição da Amostra: CARVÃO ATIVO
 Tipo da Amostra: CARVÃO
 Cliente: CMPC CELULOSE RIOGRANDENSE
 Endereço do Cliente: RUA SÃO GERALDO
 Contratante: CMPC CELULOSE RIOGRANDENSE
 Data de Recebimento: 06/11/2014
 Considerações: Os Resultados contidos neste relatório tem significado restrito à amostra analisada/ensaiada.

DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DE HIGROSCOPIA

Método: PO - 059 - Rev 07

Resultado (%): **6,60**

DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Método: PO - 063 - Rev 13

Resultado(Cal/g): **9283**


 GILDA DE SOUZA RODRIGUES DA SILVA
 CRQ 13.300435 - 13ª Região
 Gerente Técnico