

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

EDUARDO ALBERTO LAZO HINOJOSA

**REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E COR DE EFLUENTE KRAFT  
POR ADSORÇÃO USANDO CARVÃO ATIVADO E ARGILA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA  
2014

EDUARDO ALBERTO LAZO HINOJOSA

**REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E COR DE EFLUENTE KRAFT  
POR ADSORÇÃO USANDO CARVÃO ATIVADO E ARGILA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Curitiba como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Ciências Ambientais”.

Orientadora: Prof(a). Dr(a). Claudia Regina Xavier

CURITIBA  
2014

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

2014 H663r Hinojosa, Eduardo Alberto Lazo  
Remoção de matéria orgânica e cor de efluente Kraft por  
adsorção usando carvão ativado e argila / Eduardo Alberto  
Lazo Hinojosa.-- 2014.  
86 f.: il.; 30 cm  
Texto em português, com resumo em inglês.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e  
Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2014.  
Bibliografia: f. 72-83.

1. Águas residuais - Purificação - Remoção da cor.  
2. Lignina - Biodegradação. 3. Polpação alcalina por  
sulfato. 4. Adsorção. 5. Carbono ativado. 6. Argila.  
7. Indústria de celulose - Eliminação de resíduos. 8.  
Resíduos industriais - Reaproveitamento. 9. Planejamento  
experimental. 10. Tecnologia ambiental - Dissertações.  
I. Xavier, Claudia Regina, oriente. II. Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação  
em Ciência e Tecnologia Ambiental. III. Título.

CDD 22 -- 363.7

## TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 039/2014

REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E COR DE EFLUENTE KRAFT POR  
ADSORÇÃO USANDO CARVÃO ATIVADO E ARGILA.

por

Eduardo Alberto Lazo Hinojosa.

Dissertação apresentada às 9 horas do dia 17 de Outubro de 2014, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

### Banca examinadora:

---

Profa. Dra. Claudia Regina Xavier (Orientador)  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

---

Profa. Dra. Karina Querme de Carvalho Passig  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

---

Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Universidade Federal do Paraná-UFPR

Visto da Coordenação:

---

Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro  
Coordenador do PPGCTA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”

A Deus, meus pais Roberto e Zoila, meus irmãos e sobrinhos e minha esposa Cleide, por estar em todo momento sempre comigo.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus por me permitir estar bem para poder terminar esta dissertação de Mestrado e vencer diante cada obstáculo.

Aos meus pais Roberto e Zoila, por ter me formado uma pessoa com valores, respeito, humildade e responsável.

A minha esposa Cleide por estar a mi lado em todo momento.

A meus irmãos Roberto, Luis, Jose, Rosa Patrícia e Marissa que desde longe me deram forças para continuar na luta e poder terminar este trabalho.

A meus sobrinhos Miguel Angel, Luis, Roberto, Rosário, Lucero, Fernando, Danae, Alonso, Lucio, Tatiana, Camila, Jose Luis, Diego, Thiago, Matias e meus afilhados Jaeden e Roberto por me dar ânimos e alegrias.

A minha orientadora Claudia Regina Xavier, pela paciência comigo, pelo constante incentivo, e por sua valiosa sabedoria na orientação durante o tempo que trabalhamos juntos.

À responsável técnica Luciane Prado do Laboratório de Recursos Hídricos da Universidade Federal do Paraná pela análise de COT.

Ao responsável técnico Gustavo Macioski do Laboratório de Materiais de Construção do Departamento Acadêmico de Construção Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Ao Professor Vsévolod *Mymrine* por me ajudar em fabricar os corpos de prova cerâmicos.

Ao responsável técnico Walderson Klitzke do Laboratório de Cerâmica nas Usinas Piloto de Tecnologia Química, Bloco A da Universidade Federal do Paraná.

Ao Professor Fernando Wypych pela ajuda pra fazer a análise do BET da Universidade Federal do Paraná.

À Silvia Jaerguer da Química, por me ajudar em fazer os analise do BET no laboratório na Universidade Federal do Paraná.

À Professora Karina Querme de Carvalho, por suas dicas e me deixar usar o Laboratório de Saneamento da Engenharia Civil.

Ao Professor Marcelo Kaminski Lenzi pelos conselhos desde o início do meu mestrado e as dicas fornecidas.

À Professora Danielle Schnitzler pela doação da argila.

À Marcela Tiboni pela ajuda nos gráficos da estatística.

À Industria Carbomafra S.A., pela doação do carvão ativado.

A Tamires de Melo da pós-graduação do PPGCTA, pelas dicas e conselhos brindados.

A Ellen Baettker da pós-graduação do PPGECC, pela ajuda no laboratório de saneamento.

Aos colegas do Laboratório Luiz Schroeder, Camila Pitz, Osmar Baldo, Cássio Soler, Mariana de Bittencourt, Lucas Nunes, Andressa Assunção pelo companheirismo e vivências compartilhadas.

Aos amigos e colegas da Química Joicy, Henrique e da turma do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental pelo companheirismo e amizade.

À Capes, pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução desta dissertação de Mestrado.

## RESUMO

HINOJOSA, Eduardo, Alberto, Lazo. **Remoção de Matéria Orgânica e Cor de Efluente Kraft por Adsorção Usando Carvão Ativado e Argila**. 2014. 85f. Defesa de Mestrado (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

Atualmente há preocupação da sociedade em relação aos impactos gerados pelas indústrias ao meio ambiente. Para produção de celulose e de papel é usada grande quantidade de água, madeira e produtos químicos, sendo gerado efluente nos diferentes processos produtivos da indústria. A matéria orgânica e a cor do efluente do processo *Kraft* se devem à presença de moléculas derivadas da lignina que são difíceis de serem removidas ou biodegradadas. Com vistas à remediação deste efluente, o presente trabalho busca avaliar a remoção de cor e matéria orgânica residual de efluente de celulose *Kraft* pré-tratado biologicamente, usando carvão ativado de casca de coco e argila montmorilonita pelo método de adsorção através de delineamentos experimentais. Para remoção de cor e matéria orgânica foram avaliados os fatores: a) pH do efluente; b) massa do material adsorvente no processo de adsorção e c) temperatura. A capacidade de adsorção de matéria orgânica e cor no carvão ativado e argila montmorilonita foram determinados pelo modelo matemático de Langmuir e Freundlich, por meio de ensaios de construção de isotermas de adsorção em efluente *Kraft*. O efluente foi caracterizado quanto a DQO,  $DBO_{5,20}$ , COT e cor verdadeira antes e depois do tratamento terciário. Para o tratamento do efluente foram empregadas duas temperaturas: 25 e 40°C, seguiu-se planejamento fatorial completo  $3^2$  em triplicata com ponto central tendo como variáveis pH (5,0; 6,0 e 7,0) e massa de material adsorvente (0,5; 1,0 e 1,5 g). O planejamento experimental utilizado permitiu obter os melhores resultados com carvão ativado em 40 °C, pH 7,0 e 1,5 g de adsorvente com remoção de: 98% de COT, 83% de DQO, 97% de  $DBO_{5,20}$  e 95% de cor verdadeira e para argila em temperatura de 40 °C, pH 7, e 1,5 g de adsorvente com remoção de: 55% de COT, 50% de DQO, 90% de  $DBO_{5,20}$ , e 56% de cor verdadeira. A principal variável responsável pela remoção de cor e matéria orgânica foi a massa de adsorvente seguida do pH. Também foi avaliada a possibilidade de aproveitamento do resíduo obtido a partir do processo de adsorção na incorporação de cinzas de carvão na produção de argamassas com teores de 0,4%, 1,0% e 1,2%; em cimento portland, areia e água com tempos de cura de 7 e 28 dias fazendo testes de resistência à compressão. Para a reutilização da argila foram utilizados 15% de argila do processo de adsorção, 25% de vidro e 60% de argila vermelha, para a confecção de corpos de prova cerâmico à temperatura de 1100 °C a 1150 °C. De modo geral, o processo de tratamento proposto neste trabalho utilizando carvão ativado, demonstrou ser boa alternativa comparado com argila montmorilonita para redução de cor e matéria orgânica residual do efluente de processo *Kraft*, tendo-se em vista a utilização da cinza do carvão utilizado no processo de adsorção como um agregado para formação de argamassas na construção civil e argila utilizada na adsorção como material cerâmico.

**Palavras- chave:** Tratamento de efluente, tratamento terciário, Efluente Kraft, Materiais adsorventes.



## ABSTRACT

HINOJOSA, Eduardo, Alberto, Lazo. **Removal of Organic Matters and Color of Kraft Effluent by Adsorption Using Activated Carbon and Clay.** 2014 82f. Defense Masters (Masters in Environmental Science and Technology) - Program in Environmental Science and Technology, Federal Technological University of Paraná, Curitiba, 2014.

Nowadays, there is a concern of society regarding the impacts caused by the industries on the environment. Large amounts of water, wood and chemical are used to produce cellulose and paper, and contaminated effluents are generated through the various industrial processes associated. The organic matter and the color of the Kraft effluent are due to the presence of lignin-derived molecules that are difficult to be removed or biodegraded. With intent to remediate this effluent, this study aim to evaluate the removal of color and residual organic matter from biologically pretreated Kraft effluent, using activated carbon from coconut shell and montmorillonite clay by adsorption method through experimental designs. For the color and organic matter removal, the following factors were evaluated: a) pH of the effluent; b) the mass of the adsorbent material in the adsorption process and c) temperature. The adsorption capacity of organic matter and color in the activated carbon and in the montmorillonite clay were determined by the mathematical model of Langmuir and Freundlich, by means of isotherm adsorption construction in Kraft effluent. The effluent was characterized by COD,  $\text{DBO}_{5,20}$ , COT and true color before and after the tertiary treatment. For it treatment two temperatures were employed: 25 °C and 40 °C, followed by a  $3^2$  full factorial design with center point in triplicate, using pH (5.0, 6.0 and 7.0) and masses of adsorbent material (0.5, 1.0 and 1.5 g) as variables. The experimental design used showed that the best results with activated carbon are obtained at 40 °C, pH 7.0 and 1.5 g of adsorbent with removals of 98% of TOC, 83% of COD, 97% of  $\text{BOD}_{5,25}$  and 95% of true color. With clay, the best results occurred at temperature of 40 °C, pH 7, and 1.5 g of adsorbent to remove 55% of COT, 50% of COD, 90% of  $\text{BOD}_{5,20}$  and 56% of true color. The main responsible for the removal of color and organic matter was the mass of adsorbent, followed by the pH. It was also evaluated the possibility of using the residue obtained from the adsorption process in the incorporation of carbon ash to produce mortars with levels of 0.4%, 1.0% and 1.2% in Portland cement, sand and water, with curing times of 7 and 28 days, for which compressive strength tests were performed. To reuse the clay, 15% of the clay from the adsorption process was used, together with 25% of glass and 60% of red clay, in order to construct ceramics bodies specimen generated at temperatures from 1100 °C to 1150 °C. The treatment process proposed in this work using activated carbon demonstrated to be, in general, a good alternative compared to montmorillonite clay for the color reduction and residual organic matter removal from Kraft process effluent, while residues from both process can be used as aggregates for mortars and ceramic body production.

**Keywords:** Wastewater treatment, Removal of organic matter, tertiary treatment, effluent Kraft, Activated carbon, Montmorillonite clay.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1-</b>	Produção Brasileira de Celulose .....	20
<b>FIGURA 2-</b>	Fluxograma de fabricação de celulose sem branqueamento.....	22
<b>FIGURA 3-</b>	Etapas de tratamento de efluentes em indústrias de papel e celulose.....	24
<b>FIGURA 4-</b>	Modelos de isoterma de adsorção.....	27
<b>FIGURA 5-</b>	Fluxograma da metodologia das etapas do tratamento.....	34
<b>FIGURA 6-</b>	Determinação do ponto de carga zero do carvão ativado e argila montmorilonita.....	49
<b>FIGURA 7-</b>	Remoção de COT:(a) e (b) com carvão ativado a 25 °C e 40 °C (c) e (d) com argila montmorilonita, obtidos após da adsorção (*) ponto máximo de adsorção .....	50
<b>FIGURA 8-</b>	Remoção de DQO: (a) e (b) com carvão ativado a 25 °C e 40 °C (c) e (d) com argila montmorilonita, obtidos após da adsorção (*) ponto máximo de adsorção .....	52
<b>FIGURA 9-</b>	Remoção de DBO <sub>5,20</sub> : (a) e (b) com carvão ativado a 25 °C e 40 °C (c) e (d) com argila montmorilonita, obtidos após da adsorção (*) ponto máximo de adsorção .....	53
<b>FIGURA 10-</b>	Remoção de cor: (a) e (b) com carvão ativado a 25 °C e 40 °C (c) e (d) com argila montmorilonita, obtidos após da adsorção (*) ponto máximo de adsorção .....	55
<b>FIGURA 11-</b>	Efluente sem tratamento (a) efluente tratado com argila(b) efluente tratado com carvão ativado (c).....	57
<b>FIGURA 12-</b>	Modelos de isoterma para carvão na remoção de COT e cor em pH 7 a 40 °C: (a) modelo Langmuir para COT, (b) modelo Freundlich para COT, (c) modelo de Langmuir para cor, e (d) modelo Freundlich para cor.....	58
<b>FIGURA 13-</b>	Aspecto do corpo de prova aos 28 dias de cura.....	61
<b>FIGURA 14-</b>	Resistência dos corpos de prova em duas idades de cura, com: (a) cinza de carvão controle e (b) cinza de carvão de adsorção.....	62

<b>FIGURA 15-</b> Amostras queimadas com a: (a) 1100 °C e (b) 1150 °C.....	63
<b>FIGURA 16-</b> Diagrama de pareto para: (a) cor argila, (b) cor carvão, (c) DBO <sub>5,20</sub> argila, (d) DBO <sub>5,20</sub> carvão, (e) DQO argila (f) DQO carvão, (g) COT argila e (h) COT carvão.....	65
<b>FIGURA 17-</b> Superfície de resposta para: (a) cor carvão, (b) cor argila, (c) DBO <sub>5,25</sub> carvão, (d) DBO <sub>5,25</sub> argila, (e) DQO carvão, (f) DQO argila, (g) COT carvão e (h) COT argila.....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1-</b> Remoção de contaminantes em efluentes de indústria celulose e papel .....	24
<b>TABELA 2-</b> Análises físico-químicas aplicadas ao efluente Kraft.....	36
<b>TABELA 3-</b> Planejamento Fatorial completo $3^2$ .....	42
<b>TABELA 4-</b> Planejamento Fatorial completo Experimental.....	43
<b>TABELA 5-</b> Características do efluente do processo celulose Kraft tratado biologicamente.....	46
<b>TABELA 6-</b> Caracterização físico químicas do carvão e argila .....	47
<b>TABELA 7-</b> Valores do ponto de carga do pH do carvão e da argila.....	49
<b>TABELA 8-</b> Remoções de cor e matéria orgânica em carvão ativado e argila..	56
<b>TABELA 9-</b> Valores dos parâmetros de adsorção para COT e cor em carvão ativado .....	59
<b>TABELA 10-</b> Resultados dos parâmetros de Freundlich e Langmuir obtidos por outros autores.....	60
<b>TABELA 11-</b> Composições de cinzas de carvão controle e da adsorção e seu efeito na argamassa.....	62
<b>TABELA 12-</b> Médias dos valores de resistência a flexão .....	64

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas;
<b>ABTCP</b>	Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel;
<b>ASE</b>	Área Superficial Específica
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de alumínio (%);
<b>APHA</b>	<i>American Public Health Association;</i>
<b>AWWA</b>	<i>American Water Works Association;</i>
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett and Teller
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente;
<b>CaO</b>	Óxido de cálcio (%);
<b>COT</b>	Carbono orgânico total (mg/L);
<b>CI</b>	Carbono inorgânico (mg/L);
<b>CT</b>	Carbono total (mg/L);
<b>CP`s</b>	Corpos de prova;
<b>DACOC</b>	Departamento Acadêmico de Construção Civil;
<b>DAQBI</b>	Departamento Acadêmico de Química e Biologia;
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demanda bioquímica de oxigênio (mg/L);
<b>DQO</b>	Demanda química de oxigênio (mg/L);
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Oxido de ferro (%);
<b>HCl</b>	Ácido clorídrico
<b>ICK</b>	Indústria de Celulose Kraft;
<b>KCl</b>	Cloreto de potássio;
<b>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Dicromato de potássio;
<b>K<sub>2</sub>O</b>	Óxido de potássio (%);
<b>LATAR</b>	Laboratório de tratamento de Águas Residuárias;
<b>LAQMA</b>	Laboratório de Química e Materiais avançados;
<b>MA</b>	Máximo;
<b>MnO</b>	Óxido de manganês(%);
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sódio;
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	Óxido de sódio (%);

<b>NBR</b>	Norma Brasileira;
<b>OD</b>	Oxigênio dissolvido (mg/L);
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico;
<b>PCZ</b>	Ponto de Carga Zero;
<b>PPGCTA</b>	Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental;
<b>SST</b>	Sólidos Suspensos Totais (mg/L);
<b>SSV</b>	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L);
<b>SiO</b>	Óxido de silício (%);
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Óxido de titânio (%);
<b>UTFPR</b>	Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA</b> .....	<b>19</b>
3.1 PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT .....	19
3.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT .....	20
3.3 EFLUENTES KRAFT .....	22
3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES KRAFT E OS PROCESSOS DE ADSORÇÃO..	23
3.4.1 Tratamento terciário .....	25
3.5 FATORES QUE AFETAM A ADSORÇÃO .....	28
3.5.1 Temperatura .....	28
3.5.2 pH.....	29
3.5.3 Massa de adsorvente .....	30
3.6 ADSORVENTES .....	30
3.6.1 Carvão ativado .....	30
3.6.2 Argila montmorilonita.....	31
3.7 REUSO DOS ADSORVENTES .....	32
3.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	33
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>34</b>
4.1 COLETA, TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO .....	35
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE .....	35
4.2.1 Carbono Orgânico Total (COT) .....	36
4.2.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO <sub>5,20</sub> ) .....	37
4.2.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	37
4.2.4 Determinação de cor após da filtração .....	37
4.2.5 pH.....	38
4.2.6 Turbidez .....	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	38
4.3.1 pH do carvão ativado e da argila montmorilonita .....	39
4.3.2 Área superficial específica e distribuição de volume de poros .....	39
4.3.3 Densidade aparente .....	40
4.3.4 Teor de umidade .....	40
4.3.5 Teor de material volátil .....	40
4.3.6 Teor de cinzas.....	41
4.3.7 Ponto de carga zero .....	41
4.4 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	41
4.4.1 Tratamento com carvão ativado e argila montmorilonita.....	42
4.4.2 Delineamento experimental.....	42
4.5 REAPROVEITAMENTO DO CARVÃO E DA ARGILA USADOS NA ADSORÇÃO	43
4.5.1 Reaproveitamento do carvão ativado.....	44
4.5.2 Reaproveitamento da argila montmorilonita .....	44
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	45
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>46</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE DO PROCESSO	

DE CELULOSE KRAFT TRATADO BIOLÓGICAMENTE .....	46
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO E DA ARGILA.....	47
5.2.1 Caracterização físico-químico dos adsorventes .....	47
5.2.2 Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	48
5.3 ANÁLISES DE PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	50
5.3.1 Remoção de COT .....	50
5.3.2 Remoção de DQO .....	51
5.3.3 Remoção de DBO <sub>5,20</sub> .....	53
5.3.4 Remoção de cor .....	54
5.4 MODELAGEM DAS ADSORÇÕES POR LANGMUIR E FREUNDLICH.....	57
5.4.1 Modelagem para estimar o comportamento do adsorvente na remoção COT e cor.....	58
5.5 Reuso do Carvão ativado .....	61
5.6 Reuso da argila .....	63
5.7 Avaliações do efeito do pH e da massa de adsorvente .....	64
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>69</b>
<b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>72</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>85</b>



## INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental e a poluição têm se tornado um problema cada vez mais crítico e freqüente na sociedade e no mundo (MOHAI; SIMOES; BRECHIN, 2010; GIVENS, JORGENSON, 2011). Com isso uma crescente preocupação com o ambiente tem incentivado a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias mais eficientes e de baixo custo no que se refere ao controle e prevenção de poluentes (MORAES, 1999).

As indústrias que geram maior contaminação nos efluentes são a têxtil, de mineração, refino e de celulose. Na indústria de celulose são gerados efluentes nas diferentes áreas do processo de fabricação, que contém compostos lignínicos, compostos aromáticos, terpenos, ácidos resínicos e fitoesteróis, sendo, portanto um efluente complexo (NOLASCO, 1997; LEDAKOWICZ, GONERA, 1999).

As empresas precisam de grandes quantidades de água para seus processos industriais, a competitividade da obtenção da água, conduz as indústrias a pensarem em não gerar contaminação, desta forma há o interesse na implantação de sistemas de gestão ambiental e recirculação de seus efluentes (LAMBRECHT, 2007).

No Brasil, na Resolução nº430 de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente, são descritos os padrões para lançamento de efluentes em corpos receptores (BRASIL, 2011).

A indústria de celulose sempre foi considerada umas das maiores consumidoras de água, gerando efluente com alto teor de cor proveniente da lignina e matéria orgânica recalcitrante (THOMPSON et al., 2001). No país, as indústrias de celulose *Kraft* representam importante base para a economia devido à disponibilidade de recursos florestais. Com a crescente produção e o uso de água para lavagem das fibras (em média 60 m<sup>3</sup> de água por tonelada de celulose produzida), são gerados volumes significativos de efluentes líquidos (THOMPSON et al., 2001; SIMPLICIO; AZEVEDO; XAVIER 2007).

O efluente do processo *Kraft* que contém compostos químicos utilizados no processo de fabricação de celulose e extraídos durante a lavagem das fibras

(NOLASCO, 1997). Assim, várias tecnologias vêm sendo utilizadas para remoção destes contaminantes incluindo tratamentos biológicos, precipitação química, osmose, evaporação, troca iônica e adsorção (BABU; GUPTA, 2008).

Quanto à adsorção, o carvão ativado pode ser usado para remoção de cor e matéria orgânica dos efluentes de celulose (DIEZ et al., 1999).

Ferreira (2011) empregou carvão ativado da casca de coco para remoção de corante reativo, obtendo 75% de remoção de matéria orgânica. Matias (2010) em processo similar na remoção de corante reativo alcançou 55% de remoção de matéria orgânica. (CHUAN et al., 2001) utilizou carvão ativado e argila na remoção de cor e carbono orgânico total, removendo 65% de COT e 95% de cor verdadeiro em carvão ativado.

Diante do exposto, este trabalho visa avaliar o desempenho de adsorventes no processo de adsorção para remoção de cor e matéria orgânica com carvão ativado e argila montmorilonita no tratamento terciário usando o processo de adsorção de efluente de celulose *Kraft*, para remoção de matéria orgânica e cor.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho de carvão ativado e argila montmorilonita como adsorventes no tratamento terciário de efluente industrial de celulose *Kraft* para remoção de matéria orgânica e cor.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para cumprimento do objetivo geral, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o efluente quanto à: pH, cor, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>), pH e cor;
- Caracterizar os materiais adsorventes quanto à: área superficial específica, distribuição de volume de poros, densidade aparente, pH, teor de umidade e teor de material volátil, ponto de carga zero;
- Determinar as condições ótimas para remoção de matéria orgânica e cor variando pH em 5, 6 e 7, massa dos adsorventes em 0,5;1,0 e 1,5 g de carvão ativado ou argila motmorilonita em temperaturas de 25 °C e 40 °C; e avaliar os efeitos estatísticos;
- Utilizar o carvão ativado e a argila montmorilonita empregados no processo de adsorção para a fabricação de argamassa e material cerâmicos.

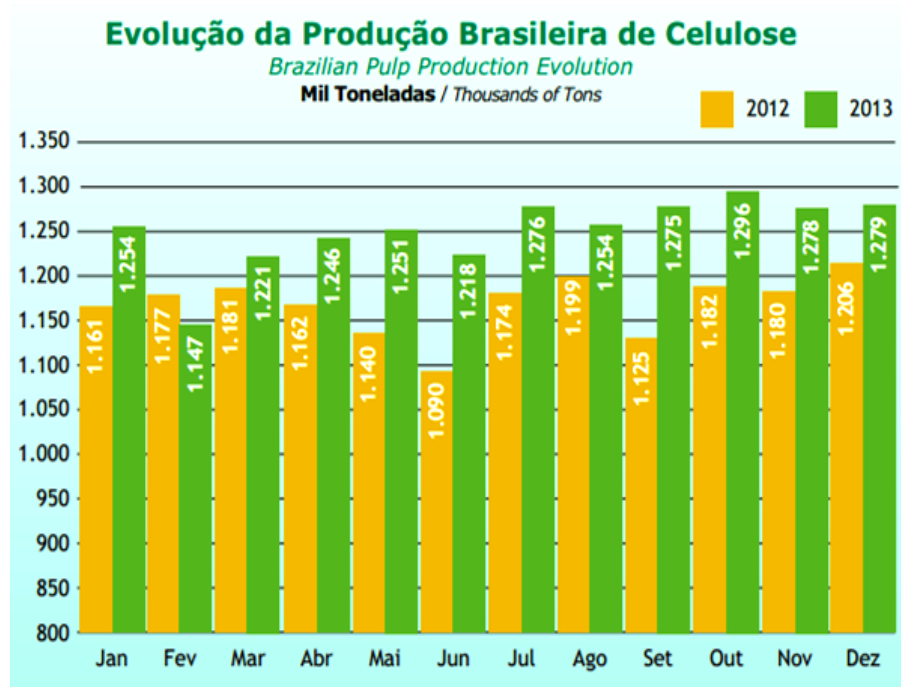
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Depois de muitos séculos de exploração dos recursos naturais se verifica que quase toda atividade humana traz alguma repercussão sobre o meio em que estamos vivendo (VALENÇA, MATTOS, 2004). Na atualidade a atividade industrial se tornou fundamental em nossa sociedade, devido aos novos processos desenvolvidos e também pelo surgimento de novos produtos no mercado, porém estas atividades vão incrementando a poluição ambiental (FREIRE, 2002).

#### 3.1 PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT

A celulose é um composto natural existente nos vegetais, de onde é extraída, esta é encontrada nas raízes, tronco, folhas, frutos e sementes. A celulose é um dos principais componentes das células vegetais que, por ter forma alongada e pequeno diâmetro e é chamada de “fibra” (CHANG et al., 2004). Os outros componentes encontrados são a lignina e hemiceluloses. Grande parte das pastas de celulose é obtida a partir da madeira, sendo uma pequena parte derivada de outras fontes como sisal, linho, algodão, bambu, bagaço da cana, dentre outros. No algodão, a celulose está na forma praticamente pura (99%) (DIEZ et al., 2007).

Entre as indústrias que utilizam grandes quantidades de água para fabricação dos seus produtos se encontra a de celulose e papel ( $60 \text{ m}^3/\text{t}$ ), sendo a terceira maior consumidora, estando atrás das indústrias de metais e química (SRIDHAR et al., 2011). A indústria papelreira é uma das mais importantes do mundo enquanto à geração positiva na economia (FREIRE, 2002). Em 2013, a produção brasileira de celulose alcançou 14,9 mil toneladas de celulose produzida, registrando um crescimento comparado ao ano anterior 2012 que foi de 13,9 mil toneladas de celulose (BRACELPA, 2014). Na Figura 1 é apresentada a produção de celulose no Brasil nos últimos dois anos.



**Figura 1- Produção Brasileira de Celulose**  
Fonte: BRACELPA (2014)

### 3.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO E CELULOSE KRAFT

A indústria de celulose *Kraft* tem como principal objetivo isolar a celulose e hemicelulose das demais constituintes da madeira (lignina, extrativos). O processo industrial de celulose *Kraft* utiliza soluções com pH básico. Este processo químico visa dissolver a lignina e os carboidratos presentes na madeira, preservando a resistência das fibras, obtendo-se dessa maneira uma pasta forte (*Kraft* significa forte em alemão), com rendimento entre 50 e 60% de celulose (ACHOKA, 2002; PIOTTO, 2003; PAPELNET, 2007).

O processo de fabricação se inicia no pátio de madeiras, onde é recebida a matéria prima na forma de tora. As toras são descascadas para obtenção da madeira sem cascas e sem sujeiras e posteriormente são encaminhadas aos picadores para redução de tamanho (em cavacos) para serem derivados para a etapa de polpação (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004; SILVA, 2007).

Na etapa de polpação a separação das fibras pode acontecer por processo químico conhecido como *Kraft* ou por processo mecânico. Durante o processo *Kraft*, o cozimento promove a separação das fibras de celulose e hemicelulose de outros componentes presentes da madeira, como a lignina e os extrativos.

O processo acontece em reatores pressurizados (digestores) onde são adicionados soda cáustica e sulfeto de sódio chamado de licor branco, produzindo continuamente uma pasta de celulose que é enviada para várias etapas, pelo qual a lignina e os demais compostos são removidos e modificados pela ação de agentes químicos (MORAIS, 2006).

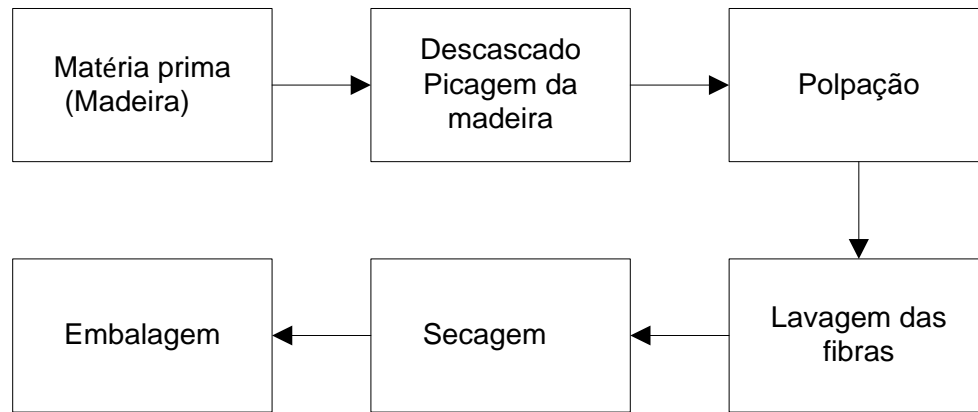
Esta massa quando separada do licor de cozimento, resulta na celulose industrial não-branqueada que imediatamente, é submetida à etapa de branqueamento (RABELO, 2005).

Esta pasta representa aproximadamente 50% de toda a madeira que ingressou nos digestores sob temperaturas entre 160 °C a 180 °C para separação da celulose e de outros componentes presentes na madeira, além disso, é gerado licor preto (rico em matéria orgânica) a partir da madeira dissolvida que não se transformou em celulose.

A maioria das empresas que se dedicam à fabricação da celulose *Kraft* no Brasil utiliza o processo denominado ECF (do inglês “Elemental chlorine free”, ou seja, livre de cloro gasoso nas etapas de branqueamento), no qual são utilizados dióxido de cloro, hidróxido de sódio, oxigênio ou peróxido de hidrogênio para branqueamento das fibras (PEREIRA, 2007).

Entre um estágio e outro de branqueamento tem-se lavagem da polpa. É nesta etapa do processo que se tem a maior geração de efluente com alta carga orgânica, devido a fragmentos de moléculas da lignina e outros compostos orgânicos que foram liberados na polpação e retirados no processo de lavagem. Depois a polpa é seca nas máquinas de secagem e por último é feita a embalagem e envio para as máquinas de produção de papel.

Na Figura 2 é apresentado um fluxograma do processo de produção de celulose não branqueada (BRAILE, CAVALCANTI, 1993).



**Figura 2- Fluxograma de fabricação de celulose sem branqueamento**  
**Fonte: Adaptado de Kimberly Clark (2011)**

### 3.3 EFLUENTE KRAFT

As indústrias de celulose precisam de grandes quantidades de água para elaboração de seus produtos e para seus sistemas de esfriamento de equipamentos, gerando ao redor de 30 a 60 m<sup>3</sup> de efluente para cada tonelada de celulose produzida (DIEZ et al., 2007).

Os efluentes das indústrias de celulose são variáveis, pois suas características e composição vão depender do processo empregado, das características da madeira, tecnologia aplicada e do volume de água utilizada (SRIDHAR et al., 2011).

Os efluentes da fabricação da celulose contêm substâncias químicas diversas como também lignina residual. A lignina natural é muito difícil de ser degradada biologicamente e se não for removida no tratamento, pode gerar impactos negativos no ambiente devido a sua baixa biodegradabilidade e sua cor persistente (CHANG et al., 2004; SRIDHAR et al., 2011). Os principais poluentes na caracterização do efluente da indústria de celulose são os sólidos em suspensão, cor, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>) e compostos organohalogenados (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004; FREITAS et al., 2009). Os carboidratos e ácidos orgânicos são os responsáveis pela quantidade de DBO<sub>5,20</sub> formada e os compostos

lignínicos com seus derivados fenólicos de alto peso molecular pela cor (XAVIER, 2006; KHANSORTHONG; HUNSOM, 2009).

Os compostos organoclorados e os fragmentos da lignina derivados da madeira são os responsáveis pela alta carga orgânica e pela recalcitrância dos efluentes de celulose (RABELO, 2005; MOUNTER et al., 2007).

### 3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES KRAFT E OS PROCESSOS DE ADSORÇÃO

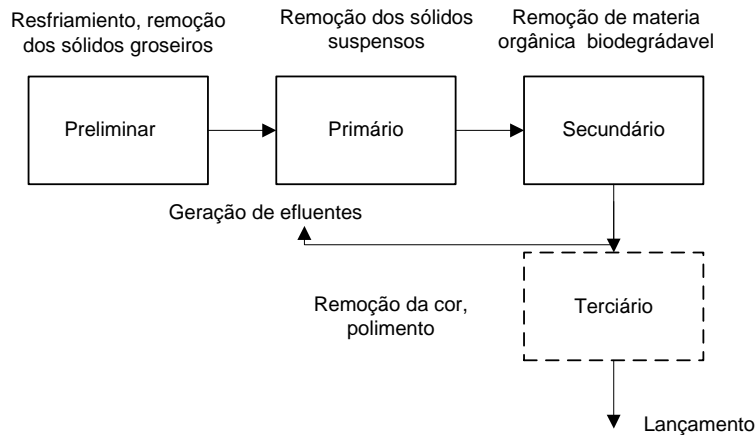
Os tratamentos convencionais que envolvem processos físicos e biológicos não realizam completa mineralização da matéria orgânica nos efluentes de celulose (YEYBER et al., 1999).

Comumente em indústrias de celulose, o tratamento dos efluentes líquidos é composto por quatro etapas em sequência (ALMEIDA, 2007; GINKEL et al., 1999), Figura 3.

- 1) Tratamento preliminar: remoção de sólidos grosseiros;
- 2) Tratamento primário: remoção de sólidos suspensos;
- 3) Tratamento secundário biológico: remoção de matéria orgânica biodegradável;
- 4) Tratamento terciário: remoção de cor e polimento do efluente do tratamento secundário.

Na Figura 3 é apresentado um fluxograma das etapas do tratamento de efluente de indústria de papel e celulose, usadas para remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica e cor. Estas indústrias frequentemente empregam o processo de decantação primária e tratamentos biológicos (POKHREL, VIRARAGHAVAN, 2004).





**Figura 3- Etapas de tratamento de efluentes em indústrias de papel e de celulose**  
 Fonte: Adaptado de Almeida (2007).

Na Tabela 1 são apresentados alguns os métodos pesquisados e as eficiências de remoção para COT, DQO, DBO<sub>5,20</sub> e cor.

**Tabela 1. Remoção de contaminantes em efluentes de indústria celulose e papel**

Tratamento	Processo	Remoção (%)				Referências
		COT	DQO	DBO <sub>5</sub>	Cor	
Biológico	Anaeróbio	-	50	94	-	SILVA, 2009
Biológico	Aeróbios	67	50	63	26	PEREIRA, 2007
Biológico	Anaeróbio-Aeróbio	-	83	-	-	CHANG et al., 2004
Físico-químico	Coagulação-Floculação-Sedimentação	-	59	46	90	GARG et al., 2010
Tratamento avançado	Eletrocoagulação	-	55	70	53	KATAL; PAHLAVANZADEH, 2011
Físico-químico	Adsorção/Carvão ativado	-	-	-	85	VIDELA; DIEZ; MORA, 1999
Físico-químico	Adsorção/Carvão ativado	65	-	-	95	CHUAN, KARL, QINGLIN, 2001
Tratamento avançado	Processos de Oxidação avançado	-	55	-	90	JAMIL, 2011

Os sistemas mais utilizados na indústria de papel e celulose são os biológicos, com destaque para as lagoas aeradas e processo de lodos ativados, na remoção da matéria orgânica biodegradável (NORRIS; MARSHALL; RICHARD, 2000), mas que apresentam limitações na remoção da matéria orgânica recalcitrante (ANDREOTTOLA; DALLAGO; FERRARESE, 2008; KLAVARIOTI; MANTAZAVINOS, 2008; MAKHOTKINA; PREIS; PARKHOMCHK, 2008).

A cor resulta da presença de compostos lignínicos e seus derivados fenólicos de alto peso molecular (XAVIER, 2006; KHANSORTHONG; HUNSOM, 2009). A estimativa de remoção de cor nestes sistemas secundários é bastante baixa <26%, sendo necessário o tratamento terciário do efluente. No Brasil, não há especificação de limites aceitáveis de cor em efluentes industriais, mesmo na recente Resolução nº430 de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente na qual são definidos os padrões para lançamento de efluentes em corpos receptores. Porém de acordo com o artigo 32, § 1º, inciso II desta resolução, nas águas doces de classe 1 e 2 o lançamento de efluentes tem que cumprir os padrões e condições de qualidade de água, estabelecido para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência (BRASIL, 2011).

#### 3.4.1 Tratamento terciário

Nesta etapa é realizada remoção de cor e de impurezas presentes no efluente que não foram removidas no tratamento secundário. São empregados normalmente tratamentos de adsorção em carvão ativado, osmose reversa, troca iônica, filtro de membrana, dentre outras (RODRIGUES, 2007).

A adsorção é um processo de separação, no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos a uma superfície porosa sólida (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Geralmente essas partículas adsorvidas se mantêm no leito até a saturação para posteriormente serem retiradas e regeneradas (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1999). A adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância em uma interface. Pesquisadores como Al-Ghouti et al., (2005); Butt; Graft; Kappi, (2006) estudaram a adsorção dos

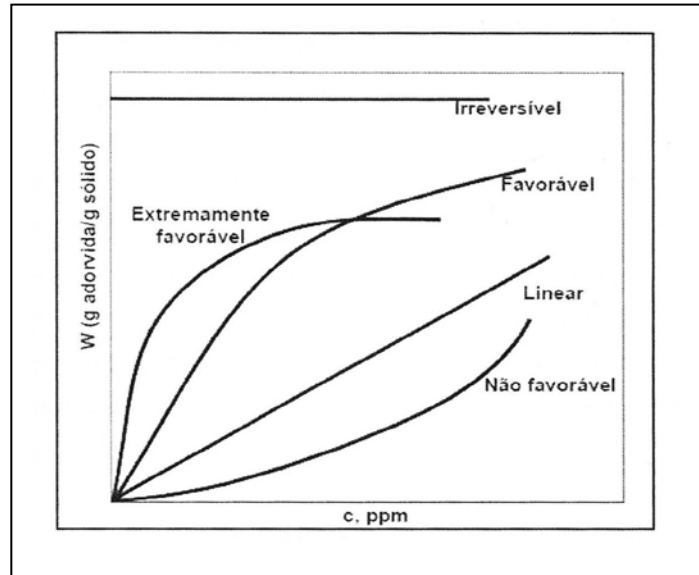
corantes azul de metileno, reativo preto e reativo amarelo em diatomita e verificaram que o aumento da temperatura promove aumento da capacidade máxima de adsorção no equilíbrio. Em temperaturas maiores a 40 °C, a capacidade de adsorção aumenta em decorrência do aumento do coeficiente de difusão intrapartícula (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1999).

As partículas com maior área superficial específica são os materiais com maior poder de adsorção. Esta adsorção ocorre nas paredes dos poros. Assim sua área interna é superior à externa variando de 200-800 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> de área superficial específica (CLAUDINO, 2003). Para adsorventes como o carvão ativado em pó, a separação das partículas acontece pela diferença de seu peso molecular e sua polaridade, o que acarreta a união de algumas partículas mais fortemente do que as outras (YOUSSEF; EI-NABARAWY; SAMRA, 2004).

O uso de processos de adsorção está associado ao baixo custo de operação e elevadas taxas de remoção, sendo utilizados: carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose e materiais de baixo custo como casca de nozes, terra vermelha, argila, quitina, resíduos de agricultura, que removem matéria orgânica, odor e geram efluente de boa qualidade (FURLAN, 2008).

A isoterma de adsorção é uma relação de equilíbrio de concentração de um adsorbato na fase líquida ou gasosa com as concentrações deste no adsorvente em certa temperatura. As isotermas podem ser utilizadas para projetar e definir condições de operação de equipamentos industriais que se baseiam no princípio de adsorção. (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1999).

As formas mais comuns de isotermas são representadas na Figura 4.



**Figura 4- Modelos de Isotermas de adsorção**  
 Fonte: Adaptado de McCabe et al., (1999).

A isoterma linear passa pela origem das coordenadas, na qual a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. As isotermas são favoráveis porque pode-se obter carga elevada do sólido para baixa concentração no fluido. Em processos de adsorção, os resultados do equilíbrio alcançado fornecem dados para avaliar a capacidade de adsorção de um adsorbato pelo adsorvente, sendo estas avaliações usadas, para escolha do melhor adsorvente. Na maioria dos casos, observam-se isotermas favoráveis de adsorção de corantes em adsorventes como o carvão ativado, cujos dados de equilíbrio são comumente ajustados aos modelos de Langmuir ou Freundlich (AHMAD; HAMEED; AZIZ, 2007; TAN; HAMEED; AHAMED, 2007).

Existem diversos modelos com equações para descrever o comportamento e a cinética da adsorção. Neste trabalho serão utilizadas as equações de Langmuir (Equação 1) e de Freundlich (Equação 2).

$$q_e = k_L Q_0 C_e / (1 + k_L C_e) \quad (1)$$

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

Em que:

$q_e$  : quantidade do adsorbato que foi adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_e$  : concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$k_f$  : é a capacidade de adsorção, sendo  $K_f=[(mg.L^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}]$  em que  $n$  é a constante de Freundlich;

$Q_0$  : adsorção máxima ( $mg.g^{-1}$ );

$k_L$  : constante de modelo ( $L.mg^{-1}$ ) equivalente à constante de equilíbrio químico em cinética de reação.

O processo de adsorção é utilizado em vários processos industriais, devido ao elevado poder de remoção de componentes que se encontram presentes no meio. São exemplos de adsorção aplicados em diferentes indústrias (GOMIDE, 1980):

- desumidificação de gases;
- recuperação de vapores de solventes;
- branqueamento das soluções de açúcar;
- separação de gases raros;
- desodorização de esgotos;
- secagem de gases;
- remoção de contaminantes em efluentes de indústrias.

Os valores de  $k_f$  podem oscilar de 0 e 24 para adsorção baixa, entre 25 e 49 para média, entre 50 e 149 para grande e acima de 150 para adsorção elevada. Quanto maior o valor de  $k_f$  maior será a adsorção (LAUREIRO, 2012). O valor de  $n$  é adimensional e indica se a adsorção é favorável quando  $1 < n < 10$  (BULUT; AYDIN, 2006).

### 3.5 FATORES QUE AFETAM A ADSORÇÃO

#### 3.5.1 Temperatura

A temperatura é um dos fatores mais importantes na adsorção, podendo ocasionar aumento na energia cinética e mobilidade das moléculas. Com o aumento da temperatura há diminuição na viscosidade da solução, devido a taxa de difusão das

moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, (ALMEIDA, 2005).

Wang; Zhu, (2006) mostraram que o aumento na temperatura proporcionou aumento da quantidade de corantes básicos adsorvida, indicando que a adsorção dos corantes utilizados é um processo endotérmico.

### 3.5.2 pH

É um parâmetro importante no processo de adsorção entre um fluido líquido ou gasoso em uma superfície sólida. A variação do pH do sistema pode modificar a carga superficial do adsorvente e grau de ionização das moléculas do adsorvato, modificando a capacidade de remoção das espécies em solução. Isto acontece por dois mecanismos possíveis: atração eletrostática entre o adsorvato carregado positivamente e o adsorvente, carregado negativamente; ou reação química entre o adsorvato e adsorvente.

Com o aumento do pH do sistema, o número de sítios negativamente carregados aumenta e o número de sítios positivamente carregados diminui. A superfície negativamente carregada do adsorvente não favorece a adsorção de ânions devido à repulsão eletrostática. Em altos valores de pH existe, também, a competição entre  $\text{OH}^-$  e íons coloridos por sítios positivamente carregados (BASKARALINGAM; PULIKESI, 2005). Neste sentido, devem-se determinar as propriedades eletroquímicas dos adsorventes. Para tanto, torna-se necessário identificar o ponto de carga zero (PCZ) e o ponto isoelétrico.

Os métodos se diferenciam, principalmente, pela capacidade de determinação das cargas das superfícies. O ponto isoelétrico determina a carga da superfície externa das partículas do adsorvente em solução e o pH do ponto de carga zero (PCZ) indica o valor total, ou seja, a carga da superfície interna e da superfície externa (MENÉNDEZ; ILLAN-GOMEZ; LEÓN, 1995). O ponto de carga zero pode ser definido como sendo o pH do adsorvente no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo. A

determinação do PCZ é bem mais simples que o do ponto isoelétrico e foi descrito por Regalbuto; Robles, (2004), conhecido como “experimento dos 11 pontos”, por ser um fator de grande influência na adsorção de compostos orgânicos e, principalmente, de cor, o pH da solução, juntamente com o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente, permitem prever a carga superficial (PEREIRA; ORFÃO; FIGUEIREDO, 2001).

### 3.5.3 Massa do adsorvente

Foi estudado os efeitos da massa de adsorventes do carvão ativado e da argila montmorilonita, modificando a massa do adsorvente e fixando os demais fatores, tais como a concentração inicial, a temperatura e o pH. Quanto maior é a quantidade adsorvente, maior será a área superficial total e, conseqüentemente o número de sítios ativos disponíveis, aumentando a eficiência de remoção (RAO, 2005).

## 3.6 ADSORVENTES

### 3.6.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um dos adsorventes usados na indústria para remoção de cor, odor, cheiro, matéria orgânica, como catalisador, no tratamento de poluentes atmosféricos, adsorção de compostos orgânicos, removedor de pesticidas, metais pesados, compostos orgânicos dissolvidos dentre outros (LEGROURI et al., 2005). Quase todos os compostos com alto teor de carbono em sua estrutura molecular podem ser transformados em carvão ativado, tais como ossos de animais, serragem, algas, turfa, casca de coco, casca de babaçu, diferentes classes de madeiras, caroço de frutas, carvões minerais e resíduos de petróleo. A escolha do material depende da sua

pureza, preço e potencial de ativação e a maioria dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade natural (GUERSES et al., 2005).

A ativação da área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono, podendo apresentar área superficial após a ativação de  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (CLAUDINO, 2003). O carvão ativado contém microporos (diâmetro menor que  $20 \text{ \AA}$ ), mesoporos (diâmetro entre  $20\text{-}500 \text{ \AA}$ ) e macroporos (diâmetro maior de  $500 \text{ \AA}$ ) em sua estrutura, mas a proporção relativa varia de acordo com a origem e processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2003).

### 3.6.2 Argila Montmorilonita

As argilas são a lúminosilicatos que podem ser identificados como minerais que fazem parte da fração coloidal dos sedimentos, solos, rochas. Referente aos solos, a palavra argila ou fração de argila se encontra dentro dos minerais constituídos por partículas com diâmetro esférico equivalente a  $2 \mu\text{m}$  (VAN OLPHEN, 1997; SANTOS, 1989).

A argila é um material natural terroso, de granulação fina, que geralmente adquire certa plasticidade quando hidrolisada. Quimicamente, as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, sendo utilizados como meio adsorvente para tratamento de efluentes e na diversificação de processos industriais como: de tintas, vernizes, cosméticos, adsorventes de pigmentos na indústria oleífera, fluidos tixotrópicos usados nas perfurações de poços, produtos para adsorção de metais pesados, dentre outros. Na indústria oleífera as argilas esmectíticas são utilizadas como elemento descorante de óleo, na sua fase de clarificação na condição ácido-ativada (SOUZA, 1992).

Os argilominerais têm capacidade de troca de íons, isto é, têm íons adsorvidos que podem ser trocados por outros íons sem que isto venha trazer modificações de sua estrutura cristalina. A capacidade de troca iônica é uma propriedade importante dos argilominerais. Podem-se modificar as propriedades plásticas e outras propriedades de



uma argila pela permuta de íon adsorvido. Os íons trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos (SOUZA, 1992). As argilas montmorilonitas pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1 cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (MURRAY, 2007).

As lamelas da montmorilonita apresentam perfil irregular: são bem finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem e boa capacidade de laminação quando em contato com a água. Entre essas placas existem camadas intermediárias onde se encontram cerca de 80% dos cátions trocáveis, exercendo a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas do reticulado, e 20% se encontram nas superfícies laterais (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

### 3.7 REUSO DOS ADSORVENTES

Nos segmentos industriais o investimento das empresas é cada vez mais aplicado para redução de contaminantes sólidos, líquidos e gasosos com o objetivo de diminuir a poluição e melhorar a qualidade de vida dos seres humanos. Assim mesmo tem se atentado para o aproveitamento e reciclagem dos mesmos (COIMBRA; LIBARDI; MORELLI, 2008).

Atualmente a necessidade de minimizar o consumo de água potável e o descarte de efluentes tem ganhado espaço dentro da indústria, proporcionando ganhos ambientais e econômicos. Adicionar a este resíduo um valor agregado que proporcione a formação de um subproduto a partir dos resíduos gerados é vantajoso, pois diminui possíveis gastos com a disposição do mesmo e implica no ganho econômico pela sua venda a outros setores (GIVENS; JORGENSON, 2011). Os resíduos podem ser reciclados, reutilizados, transformados e incorporados para formar outros novos materiais que atendam à crescente busca por novas tecnologias de construção com economia e sustentabilidade (SEVASTANO, 2000).

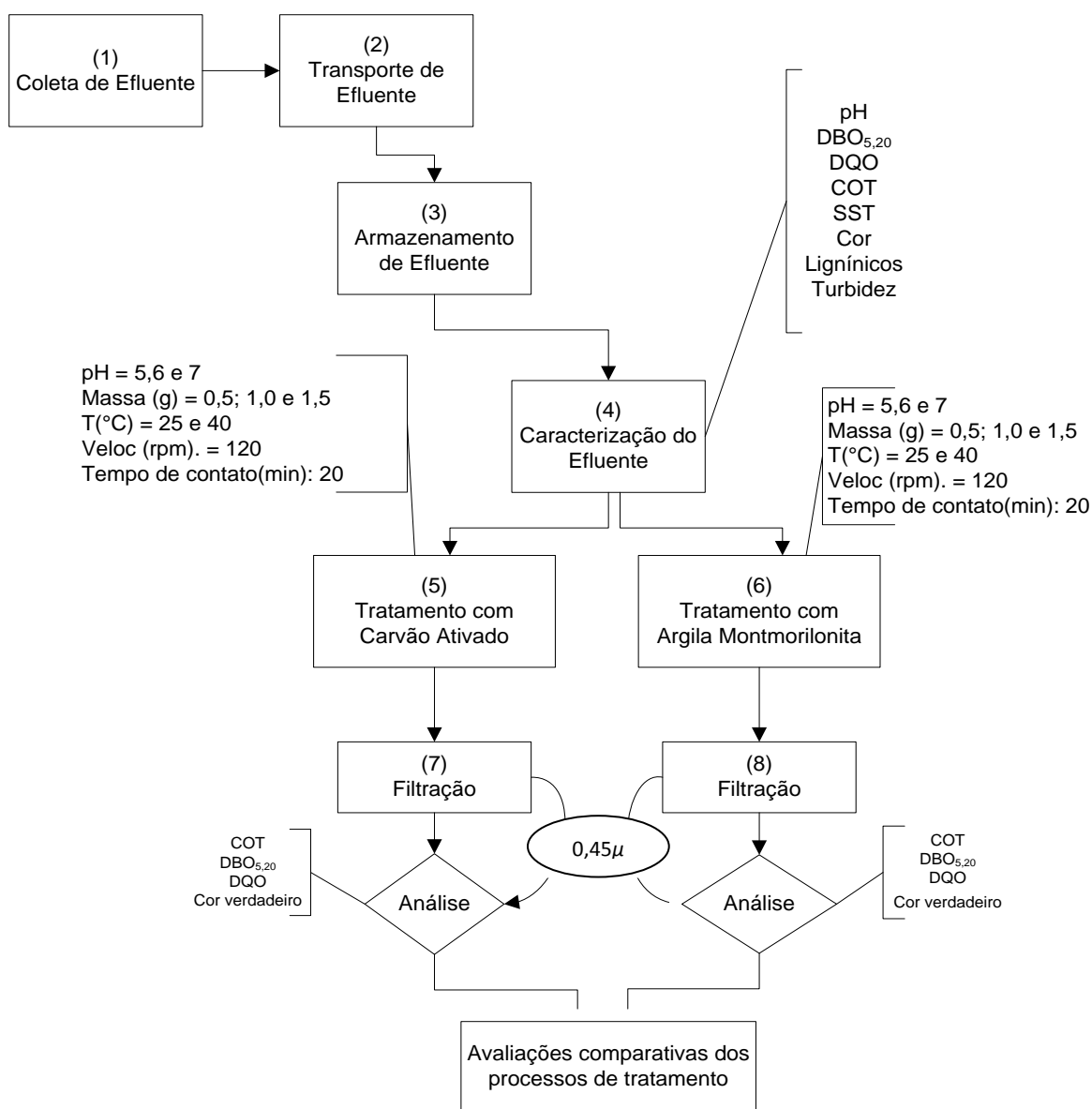
Por isso neste trabalho se prevê um estudo do uso destes materiais empregados no tratamento terciário do efluente *Kraft*.

### 3.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi realizado o tratamento de efluente de processo *Kraft* tratado biologicamente por adsorção em carvão e argila montmorilonita, sendo o efluente coletado na saída da lagoa aerada de uma unidade industrial da região de Curitiba. Este efluente é bastante complexo contendo matéria orgânica, cor e toxicidade. Após os processos de adsorção os materiais sólidos produzidos foram empregadas na fabricação de argamassa e cerâmica respectivamente, esperava-se que os produtos tivessem características de resistência adequadas para seu reaproveitamento na construção civil.

## 4 METODOLOGIA

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado no Laboratório de Tratamento de Efluentes (LATAR), do Departamento de Química e Biologia – DABQI, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Sede Ecovile. A parte experimental do trabalho é apresentada na Figura 5.



**Figura 5 - Fluxograma da metodologia das etapas de tratamento**

Fonte: Autoria própria

De acordo com a literatura, foram escolhidos os parâmetros de pH 5, 6 e 7 já que no trabalho desenvolvido por (CHUAN; KARL; QINGLIN, 2001) foi empregado pH entre 3 e 7. A quantidade de massa escolhida foi baseada também na literatura, (DIEZ; MORA; VIDELA, 1999) usaram quantidades de material de 2, 4 e 6 g para remoção de cor e matéria orgânica. A temperatura é um dos fatores importantes em sistemas de adsorção, pois seu aumento pode ocasionar incremento na energia cinética e na mobilidade das partículas (ROBINSON et al., 2001; TAN; HAMEED; AHAMED, 2007).

#### 4.1 COLETA, TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO

O efluente utilizado para este estudo é proveniente de uma indústria de celulose *Kraft* (ICK) da região de Curitiba que utiliza *Pinus taeda* como matéria prima para produtos de celulose e papel sem branqueamento. Este foi coletado na saída de uma lagoa aeróbia facultativa, contendo ainda matéria orgânica recalcitrante e cor. As amostras coletadas foram acondicionadas em recipientes de plástico com capacidade de 20 L e 30 L, previamente limpos, completamente preenchidos com amostra, e armazenado a 4°C de acordo com o método N° 1060C do (APHA, 2005) na ausência da luz no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LATAR).

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente foi caracterizado quanto a COT, DQO, DBO<sub>5,20</sub> por serem estes parâmetros representativos da matéria orgânica presentes no efluente. Também foi caracterizado a cor, turbidez, pH, compostos lignínicos, sólidos suspensos totais dentro das 24 horas de recebimento das amostras em triplicata de acordo com (APHA, 2005), segundo apresentado na Tabela 2 a seguir.

As características do efluente e a avaliação da remoção de matéria orgânica e cor foram realizadas com amostras filtradas por um conjunto de filtração *Holder (Sartorius)* sendo o tamanho de poro da membrana de acetato de celulose de 0,45 $\mu$ m (Unifil). Logo após a coleta, a amostra foi caracterizada por análises físico-químicas, como podemos observar na Tabela 2.

**Tabela 2. Análises físico-químicas aplicadas ao efluente *Kraft***

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valores</b>	<b>Metodologia</b>
<b>DQO</b>	(mg/L)	430	5220D (APHA, 2005).
<b>DBO<sub>5,20</sub></b>	(mg/L)	77,55	521B (APHA, 2005)
<b>Cor</b>	(Pt-Co mg/L)	840	2120C (APHA,2005).
<b>pH</b>	-	7,51	método potenciométrico
<b>Compostos Lignínicos</b>	UV <sub>280</sub>	2,85	ÇEÇEN et al. (2003)
<b>Turbidez</b>	(UNT)	320	2130B (APHA, 2005)
<b>COT</b>	(mg/L)	125	5310B (APHA, 2005)

A seguir se apresentam uma breve descrição das metodologias que foram utilizadas.

#### 4.2.1 Carbono Orgânico Total (COT)

A concentração de carbono orgânico total (COT) corresponde a todo carbono ligado covalentemente a uma molécula orgânica. O COT foi medido através da diferença entre carbono total (CT) existente na amostra e carbono inorgânico (CI), referente aos carbonatos e bicarbonatos. O método de dosagem do CT é baseado na combustão catalítica em alta temperatura (aproximadamente 680 °C) seguida de quantificação do CO<sub>2</sub> formado por um detector de infravermelho não dispersivo. As amostras foram medidas em um analisador de COT Shimadzu modelo VCPH. As

amostras foram conservadas e analisadas conforme o método 5310B do APHA (2005) método de combustão.

#### 4.2.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>)

Para determinar a demanda bioquímica de oxigênio, as amostras foram filtradas por um conjunto de filtração, posteriormente foi calculada a concentração inicial de oxigênio dissolvido (OD) por titulometria na amostra antes e após da incubação de 5 dias, a temperatura de  $20\pm 1^\circ\text{C}$  de acordo com o método 521B do (APHA, 2005).

#### 4.2.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para o análise de DQO foi usado o método 5220D do (APHA, 2005). Método colorimétrico a 620 nm após refluxo fechado utilizado um espectrofotômetro (Cary 50 da Varian). A DQO se relaciona com a quantidade de matéria orgânica suscetível à oxidação em meio ácido, sendo utilizado como agente oxidante  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , para a digestão em uma de temperatura de  $148^\circ\text{C}$  por um tempo de 2 h em bloco digestor.

#### 4.2.4 Determinação de cor verdadeira após da filtração.

Metodologia de acordo com o método padrão Cloroplatinato de Cobalto que se baseia na elaboração da curva analítica e medidas as absorvâncias em comprimento de onda de 455 nm de solução de platino de cobalto ( 0,1 – 45,0 Pt-Co mg/L ) e sua correlação com a absorvância de uma solução padrão de cloroplatinato de potássio. Foi

utilizado um espectrofotômetro UV-VIS Cary-50, da Varian. método 2120C do Standard Methods (APHA, 2005).

#### 4.2.5 pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico, utilizando pHmetro da marca DIGIMED DMPH-2, previamente calibrado com solução tampão de pH 4,01; 6,86 e 10,0.

#### 4.2.6 Turbidez

A turbidez foi determinada imediatamente na chegada da amostra ao laboratório, previamente agitadas utilizando um turbidímetro da marca HACH, modelo 2100P, calibrado com soluções padrões, obtendo resultados expressados em UNT (Unidade Nefelométrica de Turbidez). A leitura é realizada pelo princípio nefelométrico, tendo como princípio a leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas (sólidos suspensos) num ângulo de 90° em relação à luz incidente, baseada no Método 2130B do Standard Methods (APHA, 2005).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

O carvão ativado utilizado neste trabalho foi obtido de casca de coco e gentilmente cedido pela empresa Carbomafra S.A. Curitiba-Paraná, juntamente com o laudo contendo sua caracterização quanto a: pH, área superficial específica, densidade aparente, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, volume de poro e

tamanho de poro, além dos óxidos inorgânicos. A argila montmorilonita foi doada pela Professora Danielle Caroline Schnitzler.

Os adsorventes carvão ativado e da argila montmorilonita foram caracterizados segundo os seguintes parâmetros: pH, área superficial específica, densidade aparente, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, ponto de carga zero, realizados em triplicata.

#### 4.3.1. pH do carvão ativado e da argila

Foi determinado o pH do carvão ativado e da argila em triplicata seguindo a norma ASTM D 3838-80 (1999) no laboratório de Saneamento de Engenharia Civil da UTFPR.

#### 4.3.2 Área superficial específica e distribuição de volume de poros.

A determinação da área superficial específica (ASE) e distribuição de volume de poros foi realizada no Laboratório de Química de Materiais Avançados (LAQMA) da Universidade Federal do Paraná. As amostras do carvão e da argila foram pré-tratadas com aquecimento a 200 °C à vácuo durante duas horas. As isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio foram obtidas em um analisador de sorção de gás QUANTACHROME modelo NOVA 2000e. As análises se executaram sob temperatura de nitrogênio líquido. As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas utilizando o método com pontos-múltiplos Brunauer- Emmet – Teller (BET) desenvolvido para multicamadas.



#### 4.3.3 Densidade Aparente

A densidade aparente do carvão ativado e da argila montmorilonita foi medida antes do tratamento de adsorção, realizada em triplicata segundo a ABNT NBR 12076:1991 no laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC), no Campus Curitiba, na sede Ecoville da UTFPR.

#### 4.3.4 Teor de umidade

Para determinar o teor de umidade do carvão ativado foi feito em triplicata de acordo com o método de secagem da norma ASTM D 2867-04 no laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC), no Campus Curitiba, na sede Ecoville da UTFPR.

#### 4.3.5 Teor de material volátil

A determinação do teor de material volátil do carvão ativado e da argila foi feita em triplicata segundo a norma ASTM 5832-98 (2003) no laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC), no Campus Curitiba, na sede Ecoville da UTFPR.

Os demais resultados dos parâmetros físico-químicos como granulometria, número de iodo, teor de umidade e teor de cinza para o carvão foram fornecidos pela empresa Carbomafra S.A.

#### 4.3.6 Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas do carvão ativado e da argila montmorilonita foi feita em triplicata segundo norma ASTM D 2866-94 (1999). no laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC), no Campus Curitiba, na sede Ecoville da UTFPR.

#### 4.3.7 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoelétrico é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra.

O procedimento de determinação foi baseado no trabalho de (PARK; REGALBUTO, 1995) e realizado em triplicata. Preparou-se uma solução de  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  de KCl, a qual é igualmente adicionada em volumes iguais de 50 mL em 11 frascos. Em cada um deles, ajusta-se o pH para pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, com soluções de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH. Após o ajuste de pH das soluções acrescentou-se 0,10 g da amostra de carvão ou argila para avaliar o pH depois de 24 horas.

O gráfico de pH final *versus* pH inicial aponta para uma região na qual há uma determinada faixa de pH inicial para um mesmo pH final, calculando uma média entre os pontos que tendem a um mesmo valor denominado, portanto, como PCZ.

#### 4.4 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Para realização do tratamento por adsorção foram utilizados os materiais adsorventes em pó, carvão ativado da casca de coco e argila montmorilonita.

#### 4.4.1 Tratamento com carvão ativado e argila montmorilonita

Após aclimação da amostra a temperatura ambiente, 120 mL foram colocados em 15 Erlemeyers de 250 mL para realizar o tratamento ajustando a temperatura do Shaker para 25 °C ou 40 °C.

O pH do efluente foi alterado para 5, 6 e 7, e este foi levado a um agitador Shaker com controle de temperatura para 25 e 40 °C em triplicata para cada amostra, sendo feita duas vezes para cada temperatura.

Foram adicionados ao Erlemeyer massas de 0,5, 1,0 e 1,5 g de carvão ativado ou argila em pó, pesados em balança analítica. Estes permaneceram por um tempo de contato de 20 min com velocidade de agitação de 120 rpm (XUEYI, 2011).

Imediatamente após este tempo, as amostras foram retiradas da agitação e filtradas em membrana de acetato celulose de 0,45 µm para realização das análises de COT, DQO, DBO<sub>5,20</sub> e Cor verdadeira.

#### 4.4.2 Delineamento Experimental

Os ensaios de adsorção foram realizados para carvão ativado e argila através de Planejamento Fatorial Completo 3<sup>2</sup> com ponto central em triplicata, tendo como variáveis o pH e massa do material adsorvente (g), conforme descrita na Tabela 3. Os Erlemeyers contendo as distintas soluções e adsorventes foram dispostos de maneira aleatória no Skaker para agitação por 20 min na temperatura de 25 ou 40 °C.

**Tabela 3 – Planejamento Fatorial Completo 3<sup>2</sup>**

Variáveis	(-)	0	(+)
pH	5	6	7
Massa do adsorvente (g)	0,5	1,0	1,5

O delineamento experimental resultou em nove diferentes amostras, conforme descrito na Tabela 4.

**Tabela 4 – Planejamento Fatorial Completo Experimental**

Nº	pH		Massa do adsorvente (g)	
1	5	(-)	0,5	(-)
2	5	(-)	1,0	0
3	5	(-)	1,5	(+)
4	6	0	0,5	(-)
5.1	6	0	1,0	0
5.2	6	0	1,0	0
5.3	6	0	1,0	0
6	6	0	1,5	(+)
7	7	(+)	0,5	(-)
8	7	(+)	1,0	0
9	7	(+)	1,5	(+)

Na análise estatística foram considerados os efeitos das variáveis avaliadas por meio do Gráfico de Pareto e do gráfico de superfície de resposta.

#### 4.5 REAPROVEITAMENTO DO CARVÃO E DA ARGILA USADOS NA ADSORÇÃO.

Os resíduos utilizados como matérias-primas para o reaproveitamento foram: (i) cinzas da queima, a 950 °C, do carvão ativado em cimento Portland, areia e água; (ii) resíduo da argila do processo de adsorção misturado e sinterizado com material de vidro e argila vermelha. Foi verificado o reaproveitamento destes resíduos sólidos provenientes da adsorção para uso na construção civil como agregados na fabricação de argamassas e materiais cerâmicos.

#### 4.5.1 Reaproveitamento do carvão ativado

Com o carvão usado no processo foi realizada confecção dos corpos de prova cilíndricos de argamassa com tamanho 50 mm x 100 mm. O carvão foi seco na estufa a 105 °C por 24 h e depois calcinados a 950 °C por 30 min para geração das cinzas. Paralelamente o mesmo tratamento foi dado a outra amostra de carvão que não foi usado na adsorção (controle).

Foram preparados corpos de prova através da mistura do resíduo de cinza do carvão ativado controle e do processo de adsorção em quantidades de 0,4; 1,0 e 1,2 % de cinzas de carvão ativado de acordo com a norma NBR 7215 2006 (ABNT, 2006)

Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Materiais de Construção da Engenharia Civil-UTFPR. Para preparação dos corpos-de-prova, procedeu-se a pesagem dos quatro materiais (cimento Portland, areia, água e cinzas do carvão ativado), em proporções pré-determinadas pela NBR 7215 2006 (ABNT, 2006) com diferentes teores de cinzas. Posteriormente foi realizado o ensaio de resistência de compressão axial das amostras através do rompimento dos corpos de prova de acordo com a NBR 12770 1992 (ABNT, 1992) nas idades de 7 e 28 dias. O ensaio foi realizado em triplicata com cinza de carvão controle e do processo de adsorção para verificar-se a variação de resistência.

#### 4.5.2 Reaproveitamento da argila montmorilonita

Para reutilização da argila montmorilonita obtida do processo de adsorção, foi preparada uma mistura contendo 20% de argila, 20% de vidro e 60% de argila vermelha, sendo esta seca a temperatura ambiente durante 3 dias. Após esse período a argila foi colocada em estufa a 100 °C por 48 h. Após a secagem, a mistura foi peneirada a 0,5 mm (32 *mesh*), colocada em moldes de aço para confecção dos corpos de prova cerâmico (16 mm x 50 mm.) . Após prensagem uniaxial por 30 s em 20 MPa

foi feita a sinterização em forno a temperatura de 1100 °C ou a 1150 °C por 12 h. Após esse período foi aguardado resfriamento até 250 °C e a temperatura ambiente.

O equipamento onde foram feitas as cerâmicas foi o Linn Elektro Therm com temperatura máxima de 1350 °C.

Após a queima, os CP's foram medidos para o cálculo do módulo de resistência à flexão (MRF) de acordo com procedimentos descritos na NBR 13818 1997 (ABNT, 1997). Na Eq. 3 é apresentado como foi calculado o módulo de resistência à flexão.

$$\text{MRF} = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (3)$$

Em que:

MRF = Módulo de resistência à flexão (MPa);

F = Força de ruptura (Kgf);

L = Distância entre as barras de apoio (cm);

b = Largura do corpo de prova (cm);

h = Mínima espessura do corpo de prova (cm);

#### 4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os parâmetros estudados foram analisados pelo teste de Kolmogorov-Smirnov para avaliar a normalidade da distribuição dos dados, que estão apresentados na forma de média  $\pm$  desvio padrão. As diferenças foram testadas pelos testes t de *Student* bicaudal e ANOVA. A associação linear das variáveis foi avaliada pelo teste de correlação de Pearson. Valores de  $p < 0,05$  foram considerados estatisticamente significativos. Todos os dados foram analisados utilizando o programa *Statistica* (Statsoft Inc. USA).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item são apresentados os resultados e discussões do tratamento terciário aplicado ao efluente de processo Kraft tratado biologicamente.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE DO PROCESSO DE CELULOSE KRAFT TRATADO BIOLOGICAMENTE

Para caracterização do efluente do processo *Kraft* utilizado nesta pesquisa, foram efetuadas as determinações de COT, DQO, DBO<sub>5,20</sub>, cor, turbidez, pH e compostos lignínicos. Na Tabela 5 são apresentados os resultados dos parâmetros analisados referentes ao efluente com intervalos de confiança de 95%.

**Tabela 5 – Características do efluente *Kraft* tratado por processo biológico aeróbio.**

Parâmetro	Unidade	N	Media	DP	Min	Máx
DQO	(mg L <sup>-1</sup> )	3	408,00	± 38,83	365,00	440,00
DBO <sub>5,20</sub>	(mg L <sup>-1</sup> )	3	77,55	± 2,39	74,98	79,69
Cor	(mgPt L <sup>-1</sup> )	3	840,00	± 1,02	839,00	841,00
pH	-	3	7,51	± 0,52	6,90	7,70
Compostos Lignínicos	UV <sub>280 nm</sub>	3	2,85	± 0,045	2,81	2,90
Turbidez	(UNT)	3	320,00	± 2,00	318,00	322,00
COT	(mg L <sup>-1</sup> )	3	125,00	± 3,00	122,00	128,00

Na Tabela 5 é possível observar que o efluente tratado biologicamente apresenta valor de pH da ordem de 7,51. Também é possível observar o valor de cor de 840,00 mgPt.L<sup>-1</sup> superando o nível máximo permitido de 75 mgPt L<sup>-1</sup> de acordo com CONAMA Nº357-2005. O efluente empregado para o estudo apresentou relação DBO<sub>5</sub>/DQO de

0,18, o que indica menor conteúdo biodegradável e que está de acordo com o pré-tratamento biológico. A relação  $DBO_{5,20}/DQO$  de efluente *Kraft* não tratado, geralmente varia de 0,3 a 0,5 (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004). Os valores do COT e compostos lignínicos estão de acordo com aqueles observados para efluentes de celulose *Kraft* de outras indústrias (CHAMORRO, 2010).

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO E DA ARGILA

### 5.2.1 Caracterização físico-químico dos adsorventes

Os resultados da caracterização físico-química do carvão e de argila são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6 – Caracterização físico químicas do carvão e argila.**

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	Carvão		Argila	
	média	DP	média	DP
DENSIDADE APARENTE ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0,39	$\pm 0,02$	0,51	$\pm 0,87$
TEOR DE UMIDADE (%)	8,94	$\pm 3,52$	15,80	$\pm 3,87$
TEOR DE MATERIAL VOLÁTIL (%)	0,21	$\pm 0,002$	NA	NA
TEOR DE CINZAS (%)	14,18	$\pm 0,054$	NA	NA
ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	479,79		385,51	
VOLUME DOS POROS ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,989		0,987	
TAMANHO DOS POROS (Å)	1,778		4,109	
pH	9,68	$\pm 0,03$	8,20	$\pm 0,01$
ÓXIDOS (%) SiO	NA		32,98	
ÓXIDOS (%) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NA		10,82	
ÓXIDOS (%) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NA		2,85	
ÓXIDOS (%) CaO	NA		5,79	
ÓXIDOS (%) Na <sub>2</sub> O	NA		3,13	
ÓXIDOS (%) K <sub>2</sub> O	NA		0,11	
ÓXIDOS (%) MnO	NA		<0,10	
ÓXIDOS (%) TiO <sub>2</sub>	NA		0,30	
ÓXIDOS (%) MgO	NA		1,90	
ÓXIDOS (%) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NA		<0,10	

NA= não analisado; DP = desvio padrão; n=3



É possível observar na Tabela 6 a densidade aparente do carvão e da argila e seu desvio padrão, sendo que a densidade aparente da argila foi maior do que a do carvão ativado ocupando maior espaço em volume. O teor de umidade do carvão ativado foi menor que da argila já que por causa da carbonização o carvão teve redução de umidade. Também é mostrada na Tabela 6 a área superficial específica ASE medido por BET do carvão e argila, onde maior valor de BET indica que as forças de atração de Van der Waals seriam responsáveis pela adsorção existindo um equilíbrio dinâmico em cada camada adsorvida (GONTIJO, 1996).

Assim, os resultados indicam que o carvão ativado tem área de superfície específica ( $4797,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) típica de carvões ativados comerciais (TAN et al., 2007) sendo considerados bons adsorventes, já que os carvões ativados possuem áreas específicas superiores a  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e possuem alto potencial de adsorção (PATRICK; STREAT; CAMPORRO PEREZ, 1995).

A área superficial específica da argila foi de  $3855,1 \text{ m}^2/\text{g}$  resultando menor tamanho comparada à do carvão ativado. Não foi possível obter os resultados de material volátil e teor de cinzas para argila montmorilonita, devido a sua baixa resistência térmica para análise.

O tamanho dos poros resultou em  $1,778 \text{ \AA}$ , para o carvão ativado indicando predominância de microporos de volume de  $0,989 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . A microporosidade do adsorvente pode ser obtido ao comparar o volume de microporos com o volume total de poros (ISMADJI, 2006). Normalmente, os poros do adsorvente são divididos em microporos (diâmetro de poro  $< 2 \text{ nm}$ ), mesoporos (diâmetro do poro entre  $2$  e  $50 \text{ nm}$ ), e macroporos (diâmetro de poro  $> 50 \text{ nm}$ ), (AL-DEGS et al., 2008).

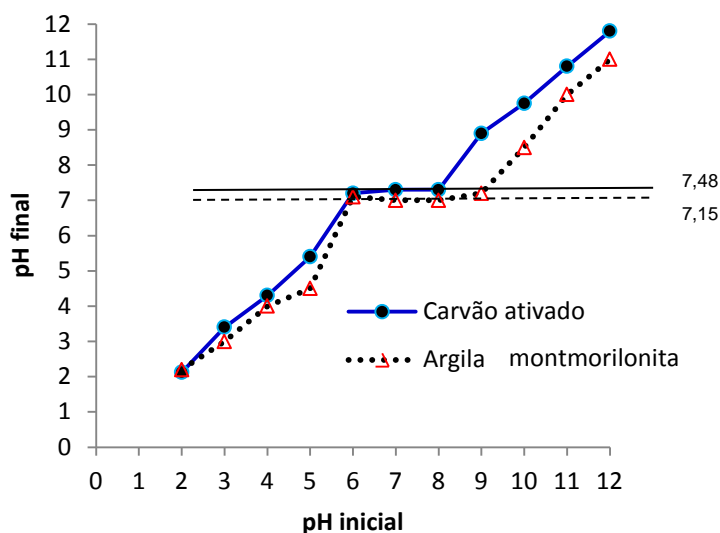
### 5.2.2 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os resultados obtidos de ponto de carga zero para o carvão ativado e argila montmorilonita são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7 – Valores do ponto de carga do pH do carvão e da argila**

Material	pH inicial	pH final
Carvão	7,11	7,48
Argila	7,15	8,12

Os pontos de carga zero, foram calculados com base na média aritmética dos pontos que apresentaram valores constantes do pH final Figura 6.



**Figura 6: Determinação do ponto de carga zero do carvão ativado e argila montmorilonita**  
**Fonte: Autoria própria**

De acordo com a Figura 6 o ponto de carga zero do carvão ativado foi 7,48; os valores encontrados por Zanella (2012) foram de 7,53. Para a argila este valor foi de 7,15 que indica que abaixo deste valor de pH o sólido apresenta uma carga superficial positiva favorecendo a adsorção de ânions e acima deste valor de pH a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions. Sendo importante a determinação do ponto de carga zero visto que o pH do sistema afeta o processo de adsorção pela dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos na superfície do adsorvente (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2008). Resultados similares foram encontrados por Schimmel (2008), estes foram 6,12 utilizando carvão ativado e 8,28 para argila.

### 5.3 ANÁLISES DE PROCESSO DE ADSORÇÃO

#### 5.3.1 Remoção de COT

Na Figura 7 são apresentados os resultados da remoção de COT a 25 °C e 40 °C para carvão e argila nos três pHs testados: 5, 6 e 7.

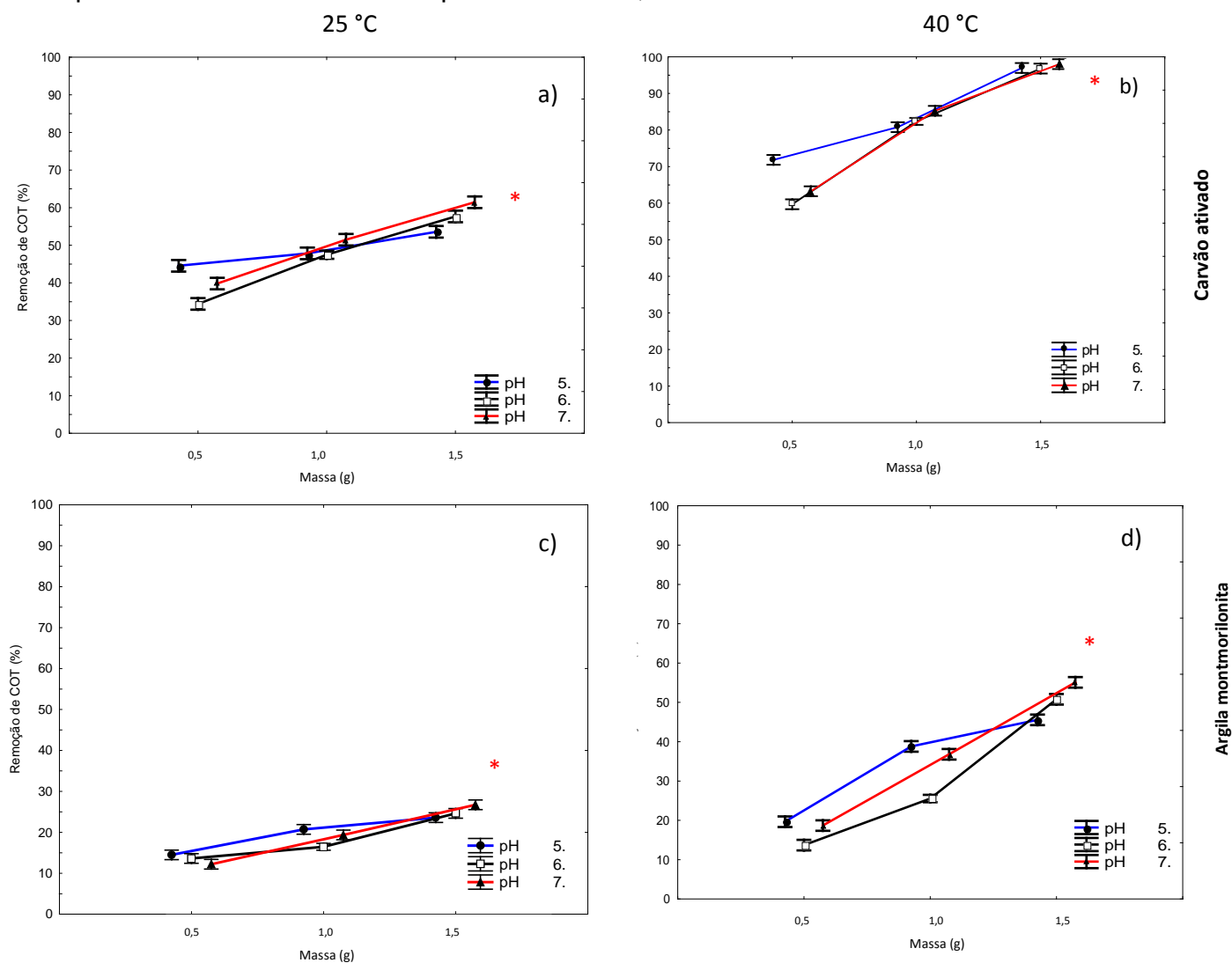


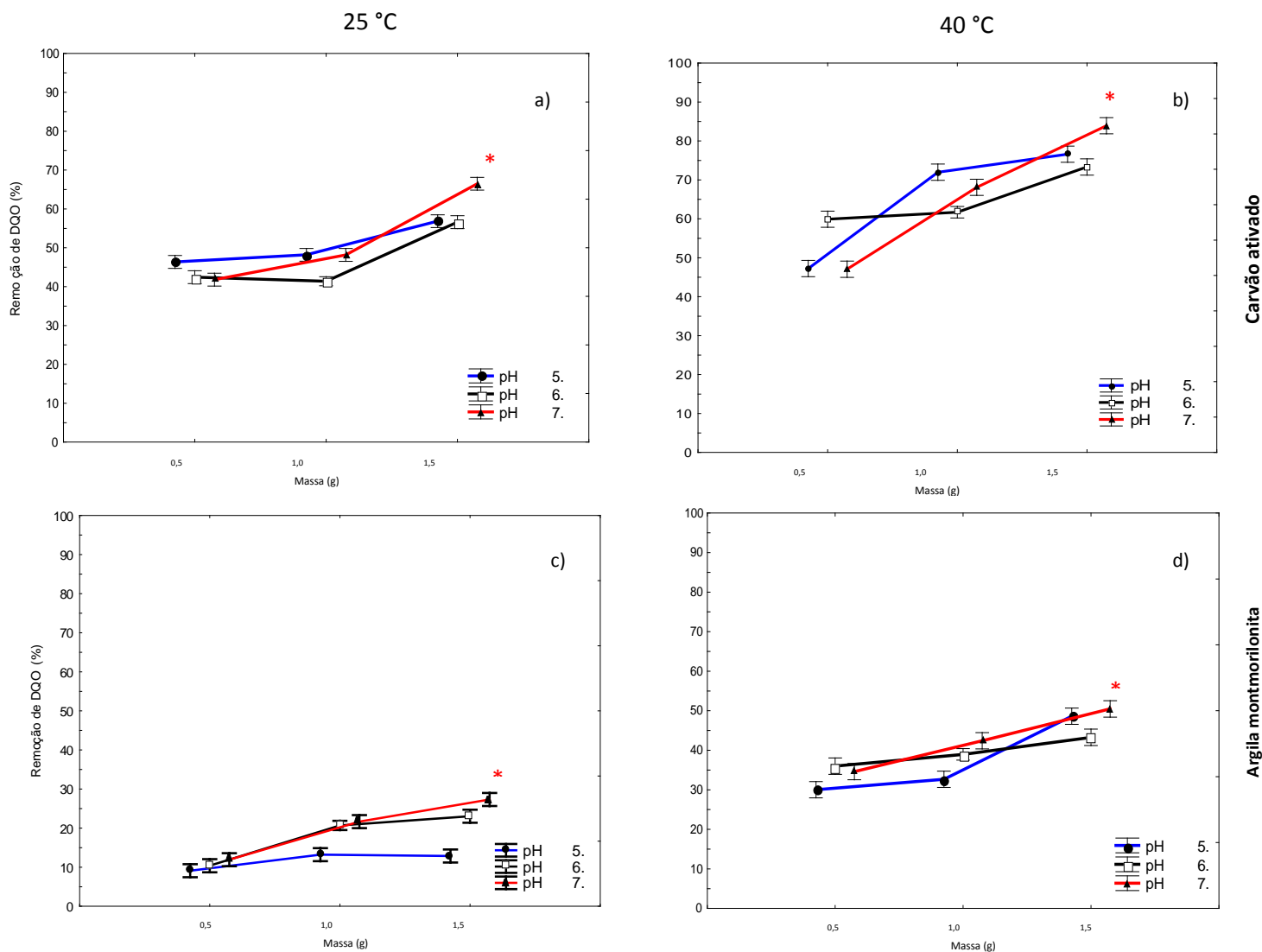
Figura 7- Remoção de COT: (a) e (b) com carvão ativado a 25 °C e 40 °C, (c) e (d) com argila montmorilonita, obtidos após da adsorção. (\*) ponto máximo de remoção.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 7 se observa que no geral a remoção de COT foi maior usando o carvão ativado a temperatura de 40 °C, obtendo uma resposta de remoção máxima de COT de 98% com 1,5 g de carvão e pH 7 como mostrado na Figura 7 (b). Esta remoção foi de 61,5% com 1,5 g de material adsorvente em pH 7, utilizando carvão ativado a 25 °C. Para a argila a remoção máxima de COT foi a temperatura de 40 °C com 1,5 g de argila em pH 7 removendo 55% de COT, ver Figura 7 (d) e em 25 °C a remoção alcançou 27% de remoção em pH 7 com 1,5 g de argila. Quanto maior a massa de adsorvente no meio aquoso, maior a remoção de COT. Os valores médios obtidos para as remoções de COT estão de acordo com o observado com carvão ativado por outros autores (CHUAN; KARL; QINGLIN, 2001), onde a COT diminui 65% aproximadamente.

### 5.3.2 Remoção de DQO

Na Figura 8 são apresentados gráficos de remoção de DQO a 25 °C e 40 °C para o carvão ativado e argila montmorilonita nos três pHs testados: 5,6 e 7.

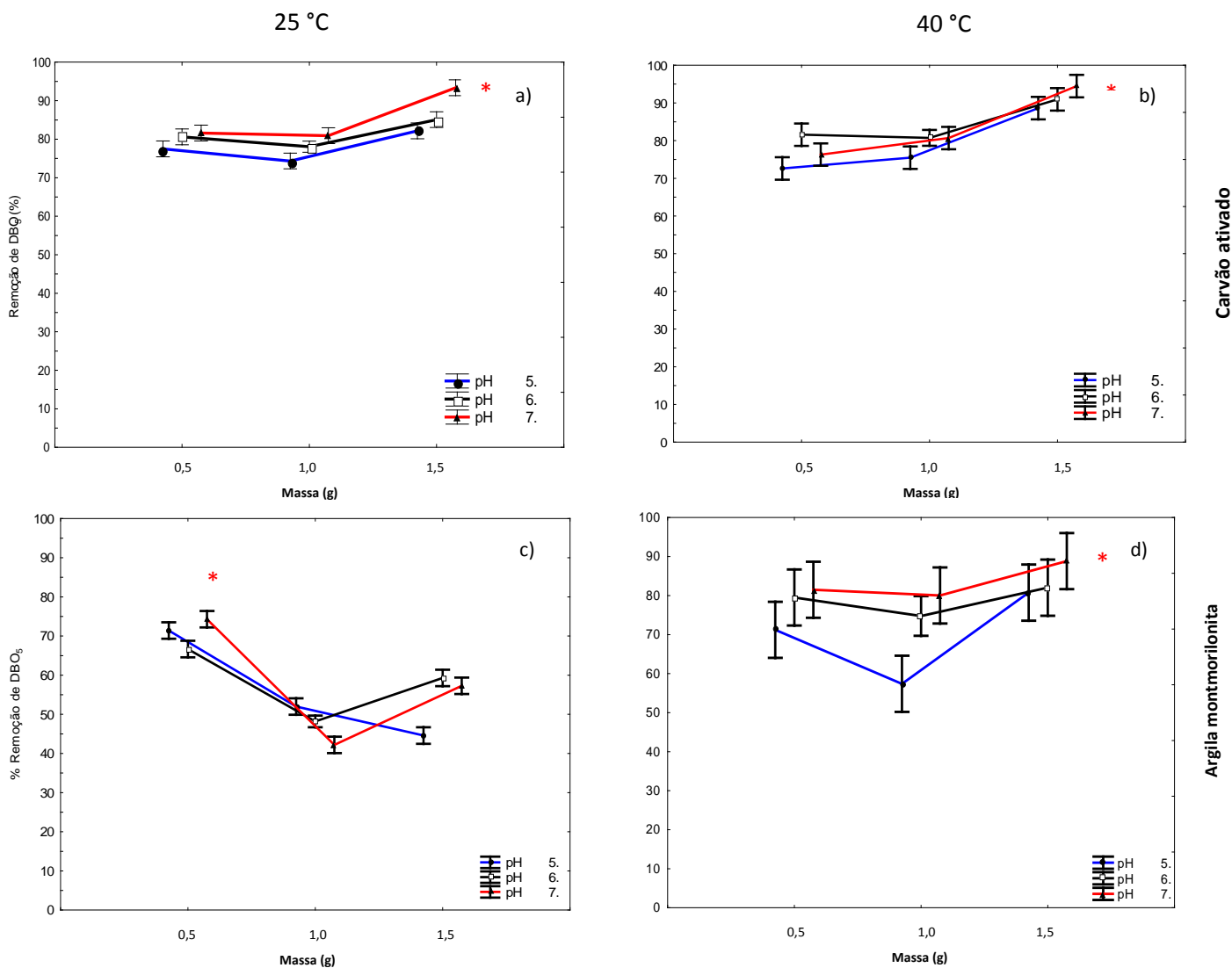


**Figura 8- Remoção de DQO: (a) e (b) com carvão ativado a 25°C e 40°C, (c) e (d) com argila montmorilonita, obtidos após da adsorção. (\*) ponto máximo de remoção**  
**Fonte: Autoria própria**

Com relação à remoção de DQO, é possível verificar através da Figura 8(b) que a eficiência máxima foi com carvão ativado 84% em pH 7,0 e 1,5 g de carvão. Observou-se que a adsorção foi maior a 40 °C do que a 25 °C, onde a máxima remoção foi de e 67% em pH 7,0 com 1,5 g de adsorvente (Figura 8a). Usando o argila a temperatura de 25°C obteve resposta de remoção máxima de DQO de 27% com 1,5 g de material adsorvente em pH 7, nesta condição em temperatura de 40 °C o nível de remoção de DQO foi o dobro Figura 8 (d).

### 5.3.3 Remoção de $DBO_{5,20}$

Na Figura 9 se apresentam os gráficos de remoção de  $DBO_{5,20}$  a 25 °C e 40 °C para o carvão ativado e argila montmorilonita nos três pHs testados: 5, 6 e 7.



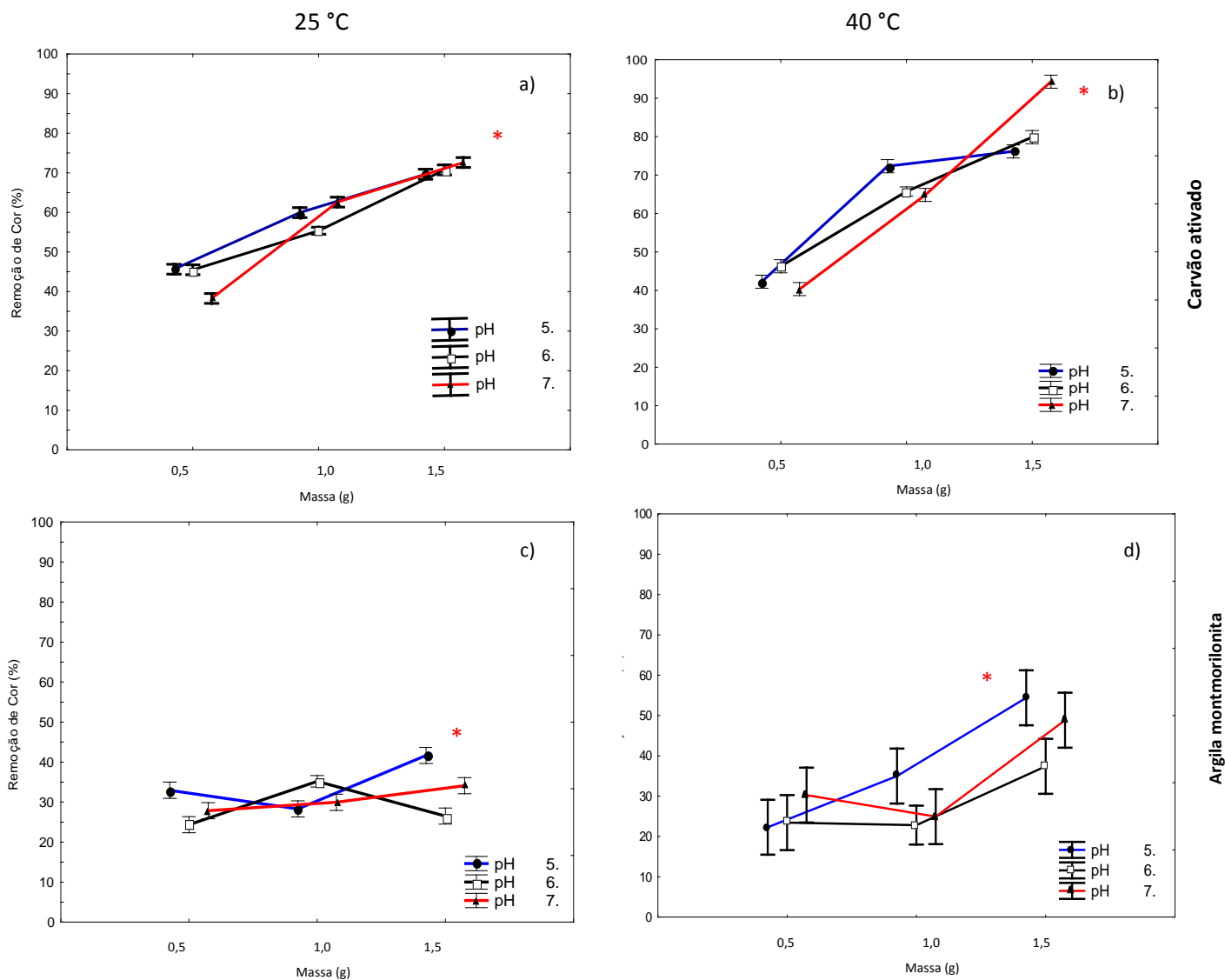
**Figura 9- Remoção de  $DBO_{5,20}$  : (a) e (b) com carvão ativado a 25 °C e 40 °C, (c) e (d) com argila montmorilonita, obtidos após a adsorção. (\*) ponto máximo de remoção.**  
**Fonte: Autoria própria**

Novamente se observa a mais elevada eficiência empregando carvão ativado (1,5 g) a 40 °C e pH 7 com valores de 95% de eficiência de remoção de  $DBO_{5,20}$ . Estes não foram muito diferentes dos observados a 25 °C que foram de 93% de remoção de  $DBO_{5,20}$  (Figura 9(a) e (b)). Para a argila a remoção máxima de 88% foi observada em

temperatura de 40 °C com 1,5 g de material em pH 7,0 Figura 9 (d). Na literatura foram encontrados dados semelhantes para remoção de  $DBO_{5,20}$  (VIDELA; DIEZ; MORA, 1999; GORGULHO, et al., 2006).

#### 5.3.4 Remoção de cor

Na Figura 10 são apresentados gráficos de remoção de cor a 25 °C e 40 °C para o carvão ativado e argila montmorilonita em pH: 5, 6 e 7.



**Figura 10- Remoção de cor: (a) e (b) com carvão ativado a 25 °C e 40 °C, (c) e (d) com argila montmorilonita, obtidos após da adsorção. (\*) ponto máximo de remoção. Fonte: Autoria própria.**

Na Figura 10(a) e (b) observa-se que as remoções de cor em massas de 0,5 e 1,0 variaram de 40 a 80%, tendo maior eficiência em pH 7,0. Nota-se também que para pH 7, a máxima remoção de cor foi de 95% para 1,5 g de carvão. De acordo com a literatura, quanto a maior a quantidade de adsorvente e aumento da temperatura, maior é a eficiência de remoção de cor por adsorção (VIDELA; DIEZ; MORA, 1999). Embora a cor inicial do efluente tratado biologicamente tenha sido de 840 ( $\text{mgPt.L}^{-1}$ ), o tratamento



de adsorção com carvão ativado diminuiu a cor para 43 ( $\text{mgPt.L}^{-1}$ ). Na Figura 10(c) e 10(d) observa-se que a remoção de cor usando argila montmorilonita foi menor em comparação com o carvão ativado, onde a máxima remoção atingida foi de 55% a temperatura de 40 °C, massa de 1,5 g e pH 7 na (Figura 10 (d)).

Na Tabela 8 é apresentado um resumo do desempenho do carvão ativado e argila montmorilonita como adsorventes no tratamento terciário do tratamento *Kraft*.

**Tabela 8 – Remoções de cor e matéria orgânica em carvão ativado e argila montmorilonita**

Parâmetro	Remoção (%) – com carvão ativado	Remoção (%) – com argila
COT (mg/L)	98,0 ± 0,4	55,0 ± 1,0
DQO mg/L	83,0 ± 0,9	50,0 ± 1,2
DBO <sub>5,20</sub> mg/L	94,0 ± 1,2	88,0 ± 0,9
Cor ( $\text{mgPt.L}^{-1}$ )	95,0 ± 0,8	48,0 ± 1,0

**Nota: valores para temperatura de 40 °C; 1,5 g de adsorvente em pH 7**

Na Tabela 8, pode ser verificado o incremento na remoção dos parâmetros utilizando 1,5 g de carvão ativado, em pH 7 e a temperatura de 40 °C, comparado com argila nas mesmas condições de operação, quanto a cor do efluente por presença da lignina, o carvão removeu 95% comparado com argila que removeu 48%. Estes resultados estão de acordo com observado por Videla, Diez e Mora (1999) e Chuan, Karl e Qinglin (2001) para carvão ativado tratando efluentes de celulose com remoções de cor de 85 e 95% respectivamente. É possível afirmar que o carvão removeu mais cor por ter maior superfície específica de poros do que da argila, retendo melhor os compostos lignínicos formadores da cor. A remoção de COT com carvão ativado foi 43% superior a da argila removendo matéria orgânica e compostos químicos sintéticos; a diferença na remoção de DQO usando carvão ativado e a argila foi de 39%; para remoção da DBO<sub>5,20</sub> a diferença foi de 6% entre os materiais e a remoção de cor por presença da lignina com carvão ativado foi de 49% maior que com argila. Na Figura 11

são apresentadas imagens do efluente sem tratamento, e após os tratamentos com os materiais usados neste trabalho.



**Figura 11- Efluente sem tratamento (a) efluente tratado com argila montmorilonita (b) e efluente tratado com carvão ativado (c).**

**Fonte: Autoria própria**

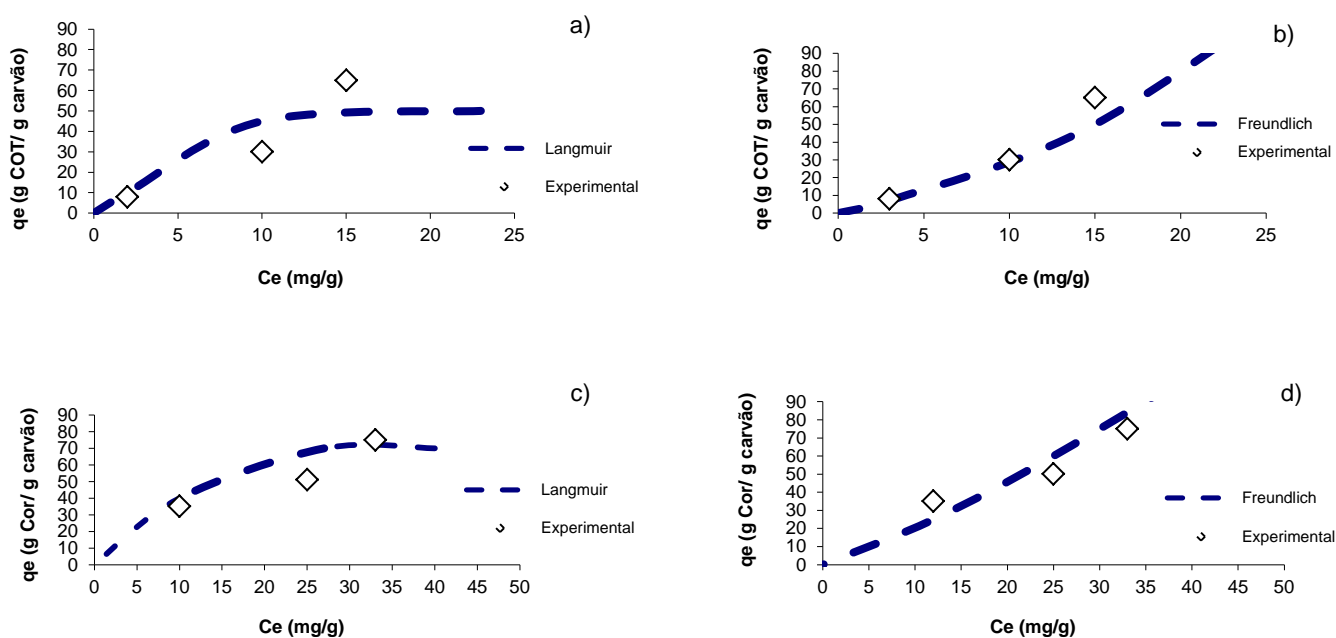
Na Figura 11(a) observa-se que a cor do efluente Kraft sem tratamento de adsorção é de cor âmbar intenso. Na Figura 11(b) o efluente foi tratado com argila montmorilonita removendo a cor, mas ainda com uma cor amarelado. Na Figura 11(c) foi tratado com carvão ativado onde a remoção da cor foi superior a de argila montmorilonita, deixando praticamente um efluente claro.

#### 5.4 MODELAGEM DAS ADSORÇÕES POR LANGMUIR E FREUNDLICH.

A partir das isotermas de Langmuir e Freundlich fez-se uma correlação matemática entre a massa de adsorvente utilizada e a concentração do carbono orgânico total e a cor adsorvidos. Estes parâmetros foram escolhidos para representar a matéria orgânica e a cor do efluente *Kraft*, visto que a melhor representação do processo de adsorção da matéria orgânica é o COT (CHUAN; KARL; QINGLIN, 2001).

#### 5.4.1 Modelagem para estimar o comportamento do adsorvente na remoção de COT e cor.

A partir dos resultados de adsorção foram construídos os gráficos da Figura 12 e os ajustes para os modelos de Langmuir e Freundlich.



**Figura 12 – Modelos de isothermas para carvão ativado na remoção de COT e cor em pH 7,0 a 40 °C: (a) modelo Langmuir para COT, (b) modelo Freundlich para COT, (c) modelo de Langmuir para cor e (d) e modelo Freundlich para cor.**

**Fonte: Autoria própria**

Na Figura 12 se observam os dados experimentais e os modelos para a obtenção das isothermas de adsorção empregando carvão ativado após 20 minutos de agitação. A partir dos parâmetros obtidos das isothermas (Tabela 7) se verifica que o melhor ajuste para remoção de COT foi por Langmuir (Figura 12 (a)) e o melhor ajuste para cor foi pelo modelo de Freundlich (Figura 12 (d)).

Assim foi possível determinar e calcular os parâmetros apresentados na Tabela 9, com os valores para  $b$ ,  $k_L$  e  $R^2$  determinados a partir da linearização das isothermas

de Langmuir (equação 1) e  $n$ ,  $k_f$  e  $R^2$ , obtidos a partir da linearização das isotermas de Freundlich (equação 2) em carvão ativado na adsorção de COT e cor, em pH 7 e temperatura de 40°C.

**Tabela 9 Valores dos parâmetros de adsorção para COT e Cor em carvão ativado**

Parâmetro	pH	Freundlich			Langmuir			
		$K_f$	$n$	Coeficiente de regressão, $R^2$	pH	$b$ L/g	$K_L$	Coeficiente de regressão, $R^2$
COT	7	29,76±0,12	4,83±0,31	0,83	7	13,04±0,10	0,19±0,11	0,94
Cor	7	7,13±0,21	1,66±0,12	0,92	7	3,70±0,31	0,24±0,13	0,85

**Legenda:**  $K_f$ = capacidade de adsorção;  $n$  = adsorção favorável ou desfavorável;  $b$  = quantidade adsorvida;  $K_L$  = constante de equilíbrio.

Na Tabela 9 se pode observar o melhor ajuste usando a equação de Langmuir, com coeficiente de regressão  $R^2 = 0,94$  para remoção de COT, o valor de  $b$  apresentado no modelo de Langmuir de acordo com a Tabela 7 foi de 13,04 L/g de carvão. Isso significa que é possível tratar 13 L de efluente *Kraft* por grama de carvão removendo 98% do carbono orgânico total remanescente do tratamento biológico. O  $k_L$  do modelo de Langmuir indica a concentração máxima na fase adsorvente quando a superfície dos sítios ativos são saturados com adsorvato e nestas condições ele foi de 0,19 L/g. Na mesma tabela, os valores  $n$  para Freundlich na remoção de COT indica uma adsorção favorável encontrando-se o valor de  $n$  no intervalo de 1 a 5,0 e o valor de  $k_f = 29,76$  encontrando se no intervalo de 25 a 49 característico de uma adsorção média.

Na análise de remoção de cor com carvão o valor de  $b$  foi de 3,70 L/g indicando que é possível remover 95% da cor tratando aproximadamente 4 L de efluente por grama de carvão. O valor de  $k_f$  na remoção de cor foi de 7,13 estando no intervalo de 0 a 10 sendo a capacidade de adsorção considerada pequena. O valor de  $n$  indica uma adsorção favorável neste modelo. Segundo os valores de  $n$  e  $b$  calculados se verifica que o carvão ativado remove mais COT do que cor, o que está de acordo com o observado para os perfis de remoção. Na Tabela no anexo A estão os valores dos

modelos de Langmuir e Freundlich para argila na remoção de COT e cor. Nesta discussão é dada ênfase no modelo de adsorção de carvão ativado.

Na Tabela 10, pode-se verificar os resultados obtidos por outros autores usando os modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir.

**Tabela 10 – Resultados dos parâmetros de Freundlich e Langmuir obtidos por outros autores**

Material	Parâmetros de linearização do modelo de Freundlich			Parâmetros de linearização do modelo de Langmuir			Compostos adsorvidos	Referências
	n	$K_f$	$R^2$	b	$K_L$	$R^2$		
Carvão ativado	3,69	29,17	0,95	0,38	102,04	0,99	Herbicida 2,4-D	LAUREIRO, 2012
Carvão ativado	2,91	1,61	0,87	1,28	4,84	0,99	íons metálicos	ROCHA, 2006
Carvão ativado	4,88	27,57	0,97	2,34	7,34	0,87	Tolueno solução aquosa	BRINQUES, 2005
Casca de pinhão	4,31	52,81	0,97	0,12	0,87	0,95	corante azul de metileno	CARDOSO, 2010
Casca de carangueijo	0,11	1,37	0,96	6,12	1,66	0,99	Ferro (II)	PORPINO, 2009
Carvão ativado	0,27	16,22	0,98	39,54	0,11	0,99	Cor em efluente celulose	CHUAN, KARL, QINGLIN, 2001
Carvão ativado	2,73	68,12	0,96	97,03	2,92	0,98	Benzaldeido, ac. acético	REGAZZIZUIM, 2010

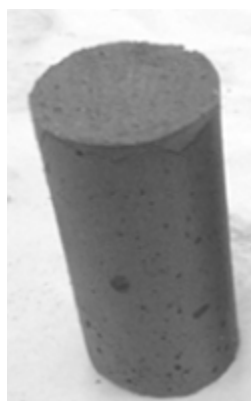
Na Tabela 10 é possível observar que os resultados de Brinques (2005) na adsorção de tolueno em carvão ativado foram similares aos obtidos neste trabalho para COT. Para a remoção de cor em efluente de celulose utilizando carvão ativado Chuan; Karl; Qinglin, (2001) obtiveram valores de  $n = 0,27$ ,  $k_f$  16,22 e  $R^2$  de 0,98 para Freundlich e  $b=39,54$ ,  $k_L = 0,11$  e  $R^2 = 0,990$  para o modelo de Langmuir com variações similares aos resultados obtidos neste trabalho.

## 5.5 REUSO DO CARVÃO ATIVADO

O reuso do carvão ativado foi feito com base na análise de resistência à compressão de argamassas com adição de cinzas de carvão como material pozolânico.

Pozolana é um material natural ou artificial que contém sílica em forma reativa. Numa definição mais formal segundo a NBR 12653/1992 pozolanas são materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si sós, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença da água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes. Assim se pretendeu usar o carvão como material construtivo em argamassa.

Na Figura 13 são apresentados os corpos de prova feitos com cinza de carvão.



**Figura 13- Aspecto do corpo de prova aos 28 dias de cura, tamanho 50 mm x 100 mm.  
Fonte: Autoria própria**

Na Figura 13 é possível observar uma das amostras secas feitas com as cinzas do carvão ativado no dia 28º dia de cura, preparada para o rompimento.

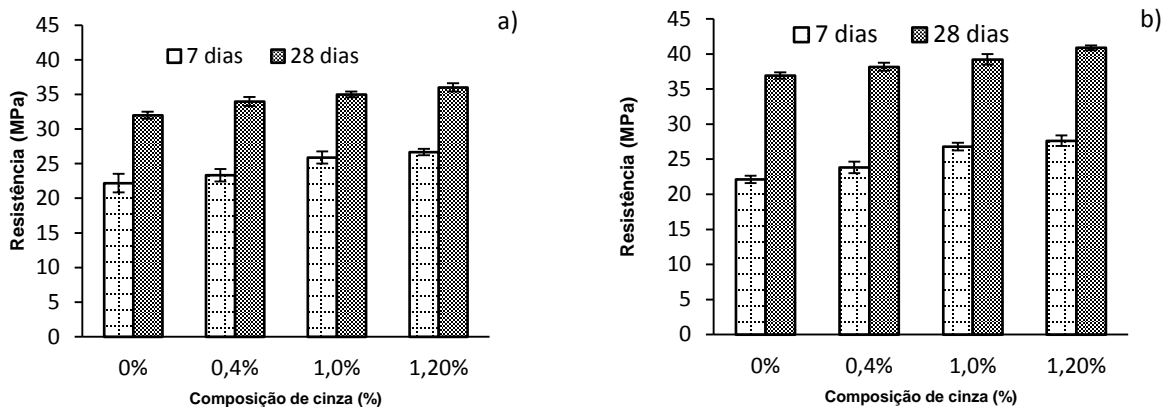
Os resultados da análise de resistência à compressão estão apresentados na Tabela 11 onde são mostrados os valores médios de resistência e desvio padrão de cada amostra.

**Tabela 11. Composições de cinzas de carvão controle e da adsorção e seu efeito na argamassa**

Composições cinza de carvão controle (%)	Resistência (MPa) após				Composições cinza de carvão da adsorção (%)	Resistência (MPa) após			
	7 dias	DP	28 dias	DP		7 dias	DP	28 dias	DP
0%	22,19	1,34	34	0,5	0%	22,13	0,52	36,92	0,45
0,40%	23,34	0,91	36,22	0,65	0,40%	23,85	0,82	38,18	0,56
1,00%	25,89	0,89	36,23	0,43	1,00%	26,81	0,54	39,23	0,75
1,20%	26,67	0,46	37,61	0,6	1,20%	27,64	0,76	40,89	0,34

DP = desvio padrão

Na Tabela 11 é possível observar que as resistências em 7 dias de cura foram similares entre o carvão controle e o carvão da adsorção. Para os resultados de resistência a compressão aos 28 dias de cura, seguem as exigências prescritas na norma ABNT NBR 13281 percebe-se que a resistência aumentou sendo sempre superior na amostra contendo o carvão da adsorção. Para melhor visualização do ocorrido se apresenta na Figura 14.



**Figura 14- Resistência dos corpos de prova em duas idades de cura com: (a) cinza de carvão controle e (b) cinza de carvão de adsorção.**

Fonte: Autoria própria

Na Figura 14, é possível observar leve crescimento da resistência à compressão dos corpos de prova com o aumento na adição de cinza de carvão. Com a adição de cinza foi possível observar aumento de 10% e de 11% aos 28 dias de cura nas argamassas com adição de cinza controle e carvão da adsorção, respectivamente.

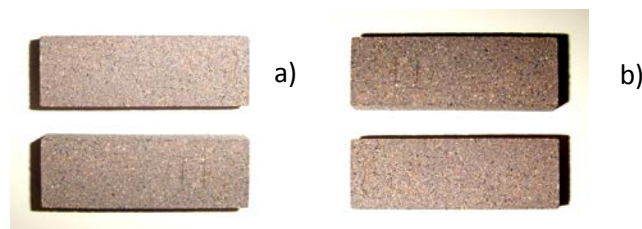
Os valores foram maiores para a cinza que passou pelo tratamento por adsorção. Isto provavelmente se deve as reações químicas sofridas pelos grãos de cimento de forma diferenciada com a cinza de carvão da adsorção durante sua cristalização. Possivelmente o aumento dos valores de resistência também seriam mais expressivos com a adição de um teor mais elevado de cinza de carvão, contudo, a quantidade de amostra obtida não era suficiente para esse incremento e não foi possível realizar ensaios com teores maiores (MUSSTELIER, 2002; AZEVEDO, 2002).

Kanning (2013) utilizando cinza da queima de casca de banana e observou resistências à compressão de até 46,17 MPa no tempo de 28 dias, na proporção de 3% de cinza de banana. Siqueira (2011) empregou cinza de carvão a 1,2% para argamassas e após 7 dias obteve 7 MPa e após 28 dias 20 MPa. Desta forma, os resultados obtidos estão próximos aos de outros estudos já realizados, assim, é possível considerar a viabilidade da utilização do carvão como uma adição viável em argamassas e concretos.

## 5.6 REUSO DA ARGILA

O reuso da argila foi verificado através de ensaios de resistência mecânica para materiais cerâmicos contendo argila usada no tratamento terciário.

Na Figura 15 é possível observar os corpos de prova feitos com argila.



**Figura 15** Amostras queimadas a: a) 1100 °C e b) 1150 °C de tamanho (16 mm x 50 mm)  
**Fonte:** Autoria própria



Os resultados de Resistência a Flexão – MRF estão contidos na Tabela 12 em dois diferentes regimes de queima a 1100 °C e 1150 °C.

**Tabela 12 – Médias dos valores de resistência a flexão**

CP	Resistência a Flexão – MRF (MPa)			
	1100°C	DP	1150°C	DP
N				
4	16,82	± 1,57	21,06	± 3,14

CP = corpo de prova; DP = desvio padrão;  
N= número de amostras

Através da análise dos valores obtidos na Tabela 12 pode-se observar que a amostra que foi submetida a 1150 °C apresentou maior valor de MRF (21,06 MPa), o que pode ser explicado, pelo aumento de temperatura que gera maior cristalização estrutural das moléculas formando um material mais resistente. Isso também foi verificado por Ribeiro (2008) que preparou materiais cerâmicos empregando temperatura de 1150 °C obtendo valores de MRF 20,27 MPa. Na Tabela 12 é possível notar que os valores de resistência diferem em menos de 5% entre as duas temperaturas utilizadas, mostrando ser um material promissor para fabricação de cerâmica vermelha tais como tijolos, telhas, pisos, azulejos, como plastificador e ligante de construção civil como foi verificado por Ribeiro (2008).

## 5.7 AVALIAÇÕES DO EFEITO DO pH E DA MASSA DE ADSORVENTE

Após o uso de um desenho estatístico com planejamento fatorial 3<sup>2</sup>, foi feita um análise da significância dos resultados e dos efeitos dos parâmetros: pH e massa do adsorvente dos melhores resultados obtidos na remoção de cor e matéria orgânica.

Na Figura 16, são mostrados os efeitos das variáveis pH e massa dos adsorventes carvão ativado e argila montmorilonita a 40 °C nos diagramas de pareto.

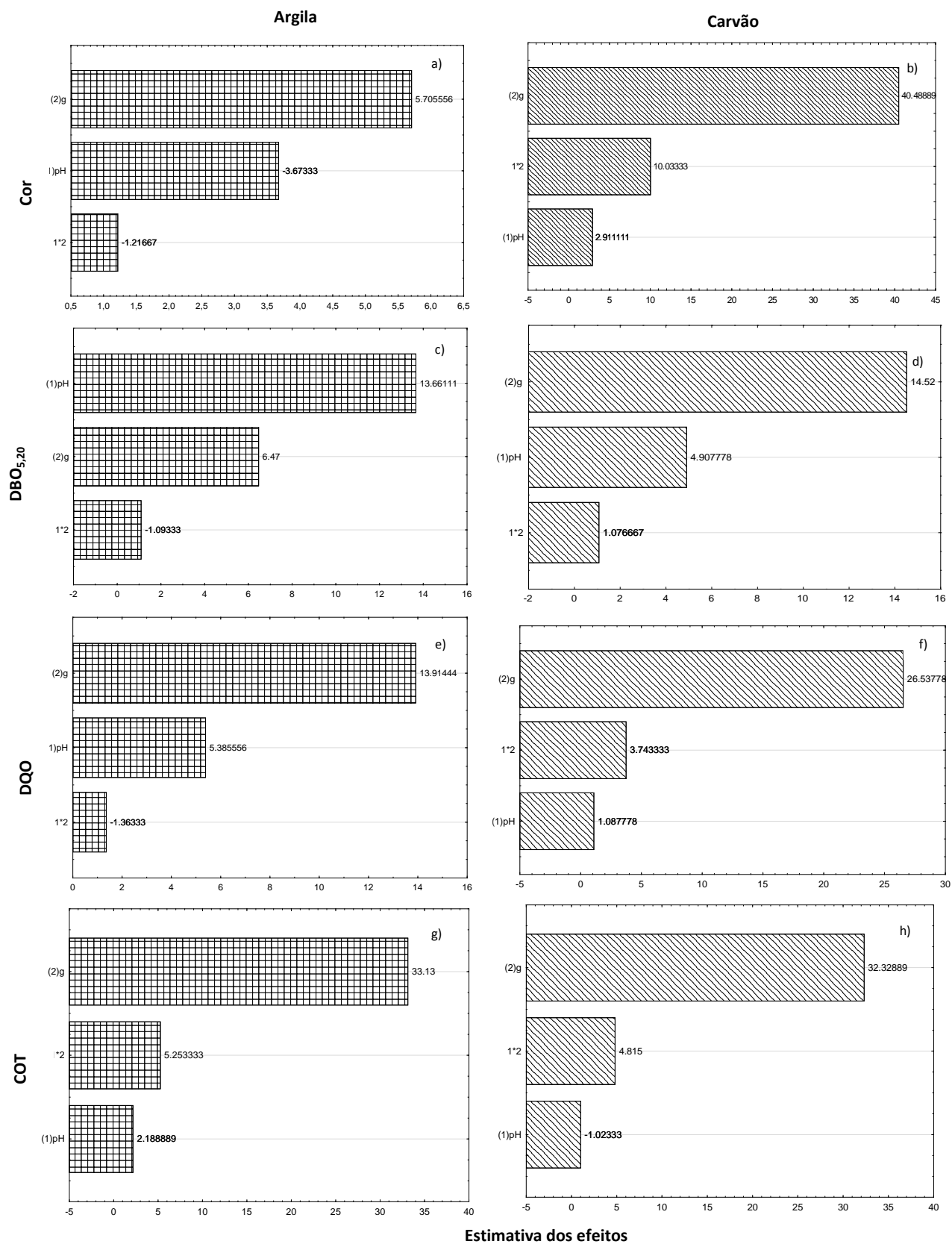


Figura 16 – Diagrama de pareto para: (a) cor, (c) DBO<sub>5,20</sub>, (e) DQO e (g) COT usando carvão ativado e (b) cor, (d) DBO<sub>5,20</sub>, (f) DQO e (h) COT usando argila montmorilonita.

Conforme ilustrado na Figura 16, para o nível de significância de 5%, conforme linha indicadora, acima da qual o efeito da variável é significativo, obteve-se comportamentos diferentes nos ensaios de remoção em efluente *Kraft* tratado com carvão ativado e argila.

Avaliando os pHs 5, 6 e 7 e as massas de 0,5; 1,0 e 1,5 g de material adsorvente, e tendo como variável de resposta a remoção de COT, DBO<sub>5,20</sub>, DQO e cor, tem-se como resultado principal que: (i) a variável massa foi a mais importante para remoção de cor, DBO<sub>5,20</sub>, DQO e COT, além disso para o carvão ativado esta variável teve maior efeito do que para argila; (ii) o pH foi significativo na remoção de DBO<sub>5,20</sub> utilizando argila; (iii) a interação das duas variáveis (pH e massa) teve efeito significativo mais importante na remoção de cor usando carvão ativado.

Os resultados obtidos para o carvão foram sistematicamente superiores aos encontrados com argila, observou-se que teve destaque para a quantidade de material adsorvente tanto para o carvão e argila para a remoção de matéria orgânica e cor no efluente de processo *Kraft*. Assim, a massa do material adsorvente tem grande influencia no tratamento do efluente *Kraft* empregado.

Na Figura 17 é mostrada a superfície de resposta para cada parâmetro e os efeitos das variáveis pH e massa usando carvão ativado e argila a 40 °C.

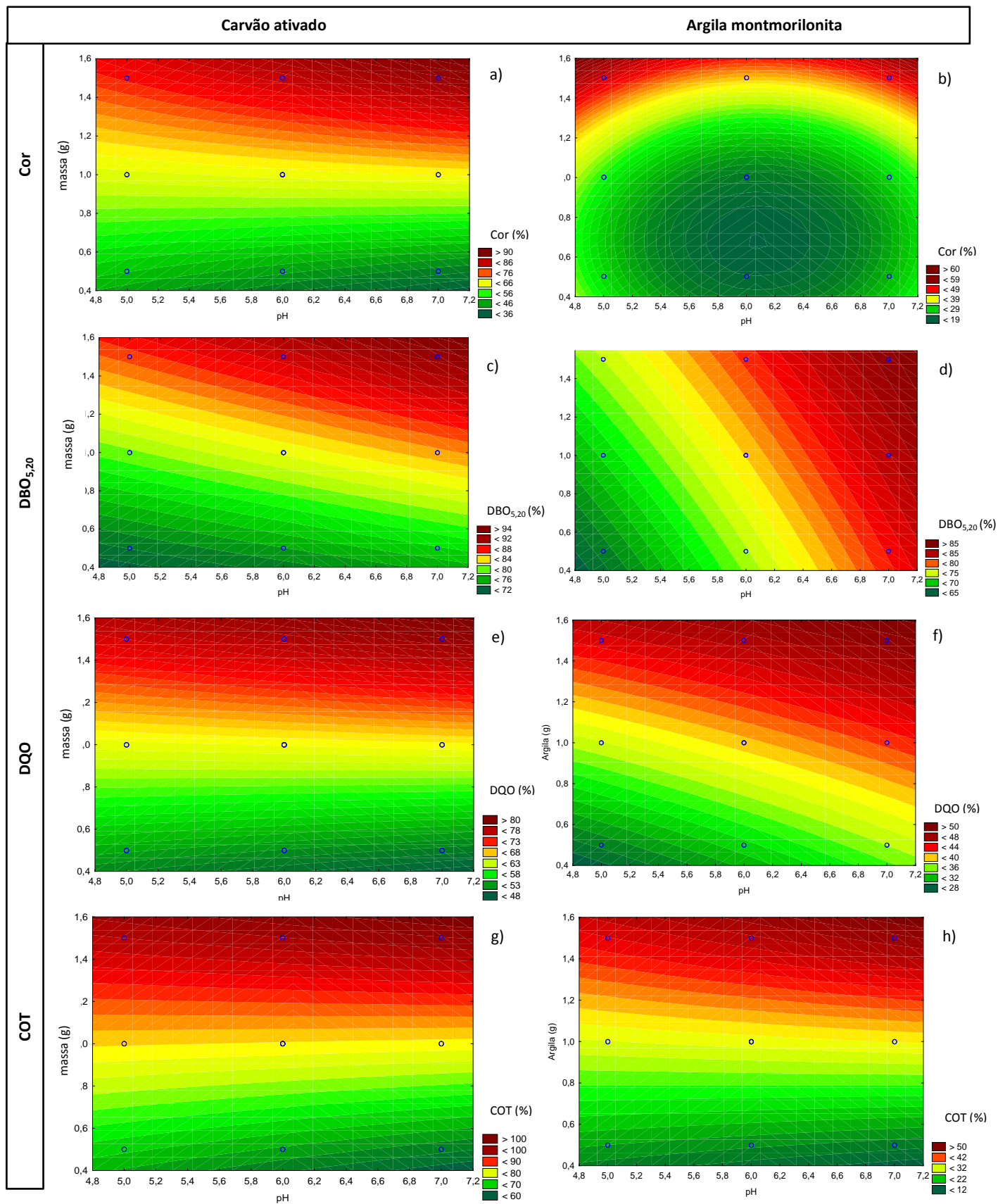


Figura 17 – Superfície de resposta para: (a) cor, (c) DBO<sub>5,20</sub>, (e) DQO e (g) COT usando carvão ativado e (b) cor, (d) DBO<sub>5,20</sub>, (f) DQO e (h) COT usando argila montmorilonita.

Na Figura 17 observa-se os gráficos da superfície de resposta obtida entre as variáveis massa e pH, na remoção de COT, DBO<sub>5,20</sub>, DQO e cor. Nela percebe-se um aumento na remoção de cor a partir de 1,2 g de carvão ativado em pH 7, já para 1,5 g de carvão ativado a remoção máxima obtida em pH 7 supera os 97% de remoção. Os gráficos de superfície de resposta concordaram com as condições ótimas do tratamento definidos em pH 7 , 40 °C e 1,5 g de adsorvente. Para o carvão os perfis foram parecidos centralizados e com máximos superiores a 90% nas condições ótimas. No Anexo B estão as tabelas em ajuste linear por ANOVA entre as variáveis pH e massa e as interações entre as duas em temperatura de 40 °C para carvão e argila nas remoções de COT, DBO<sub>5,20</sub>, DQO e cor.

Na literatura referente ao tratamento de efluentes de processo *Kraft* em diferentes adsorventes, não se verificou um trabalho estadístico como demonstrado nesta dissertação, o qual apontou para um grande efeito da massa e otimização do processo a partir de 1,2 g de carvão em 120 mL de efluente, ou seja, aproximadamente 10 kg m<sup>-3</sup>.

## 6 CONCLUSÃO

- A caracterização do efluente do processo *Kraft* permitiu verificar a presença de matéria orgânica residual e elevado conteúdo de cor proveniente da lignina, ambos os parâmetros não foram totalmente removidos pelo tratamento biológico.
- Segundo a caracterização dos materiais usados na adsorção, carvão ativado e argila montmorilonita, obtiveram-se parâmetros típicos de adsorventes úteis para adsorção da matéria orgânica e cor do efluente de processo *Kraft*.
- O processo de remoção de cor e matéria orgânica em efluente *Kraft* através da adsorção em carvão ativado e argila mostrou-se dependente da quantidade de massa, da temperatura e do pH.
- Os resultados de remoções obtidos demonstraram que o tratamento por adsorção usando carvão ativado de casca de coco apresenta potencial de remoção mais eficiente, sendo superior em aproximadamente 45% de remoção do que utilizando a argila montmorilonita, para remover matéria orgânica e cor em efluentes de processo *Kraft*.
- A remoção de cor e matéria orgânica do efluente do processo *Kraft*, através de testes em batelada utilizando variações nos parâmetros de pH, massa de adsorvente, temperatura e tipo de adsorvente, apresentou os melhores resultados na adsorção com carvão ativado em pH 7, 1,5 g de carvão a 40 °C, obtendo-se eficiência de remoção de COT de 98%, DQO de 83%, DBO<sub>5,20</sub> de 94% e cor de 95%.
- A capacidade máxima de adsorção de cor e COT em carvão ativado e argila foi determinada utilizando o modelo matemático da isoterma de Langmuir e Freundlich na forma linearizada, sendo o carvão melhor adsorvente para COT do que para cor, principalmente em monocamada segundo ajuste por Freundlich.
- Os resultados obtidos demonstraram que o carvão ativado apresenta potencial, como material adsorvente, para ser utilizado na remoção de cor e matéria orgânica, podendo ser utilizado no tratamento terciário de efluente de processo *Kraft* tratado biologicamente.

- Os resultados do emprego da cinza de carvão ativado após processo de adsorção em argamassas de cimento Portland demonstraram benefícios quanto ao aumento de resistência mecânica à compressão, comparada com a argamassa sem adição de cinza de carvão. Os teores de adição de cinza de carvão de 1,2% apresentaram acréscimo de resistência em torno de 9% com 28 dias de cura obtendo 40,89 MPa de resistência em comparação com argamassa sem cinza de carvão .
- O material cerâmico obtido da argila gerado no processo de adsorção possuem propriedades mecânicas: resistência à flexão variando de 16,82 MPa a temperatura de 1100 °C e 21,06 MPa para 1150 °C, as propriedades obtidas demonstram que os novos materiais se mostraram promissores para o uso na construção civil.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Avaliar o processo de adsorção com diferentes tempos.
- Avaliar a reutilização de carvão ativado e da argila após o primeiro uso de adsorção.
- Avaliar outros adsorventes para remoção de cor e matéria orgânica no tratamento terciário de efluente *Kraft*.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12076**: Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente. Código Secundário: MB 3413. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12770**: Solo coesivo – Determinação da Resistência à Compressão não confinada. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12653**: Materiais Puzolânicos. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13818**. Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7215**: Cimento Portland: Determinação da Resistência à compressão. Rio de Janeiro, 2006.

ACHOKA, J. D. The efficiency of oxidation ponds at the kraft pulp and paper Mill at Webuye in Kenya. **Water Research**. v.36, p.1203–1212, 2002.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B.H.; AZIZ, N. "Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling". **Journal of Hazardous Materials**. v.141, p.70-76, 2007.

ALVER, E.; METIN, A. Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. **Chemical Engineering Journal**. v. 200–202, p.59-67, 2012.

ALMEIDA, J.C. M. **Sistemas de avaliação ambiental na indústria de celulose e papel**. 2007. 122f. Tese (Doutorado, em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.

ALMEIDA, C.A.P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. 2005. 158f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

AL-DEGS Y.S.; EL-BARGHOUTH M.I.; EL-SHEIKH A.H.; WALKER G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, **Dyes and Pigments**. v.77, p. 16-23, 2008.

AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M.; ALLEN, S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n.1, p. 6-13, 2005.

ANDREOTTOLA, G.; DALLAGO, L.; FERRARESE, E. Feasibility Study for the Remediation of Groundwater Contaminated by Organolead Compounds. **Journal of Hazardous Materials**. v. 156, p. 488-498, 2008.

ASTM – AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. D 3838-1980: **Standard Test Method for pH of Activated Carbon**. United States. 1999.

ASTM International Standards. C 125 – 03 : **Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates**. United States. 2003

ASTM – D 5832–1998: **Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples**. United States. 2003.

ASTM – D 2867 – 2004: **Standard Test Method in Activated Carbon**. United States. 2004.

APHA-AWWA-WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**: 21th Edition, American Public Health/American Water Works, Washington, D.C. 2005.

AWWA–American Water Works Association. **Water quality and treatment: a handbook on drinking water**, 5<sup>th</sup> ed. USA: McGraw-Hill Inc., 1999.

AZEVEDO, A.F.F.C. **Betões com alto desempenho com incorporação de cinzas volantes**. 2002. 456f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola da engenharia, Universidade do Minho, Braga, Portugal 2002.

BABU, B. V.; GUPTA, S. Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves: **kinetics studies, Adsorption**. v.14, p. 85-92, 2008.

BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M. Adsorption of acid dye into organobentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. B128, p. 138-144, 2005.

BENKLI, Y. E.; CAN, M. F.; TURAN, M.; ÇELIK, M. S. Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. **Water Research**. v.39, n.2–3, p.487-493, 2005.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, CETESB, p.764. 1993.

BRACELPA – Companhia Brasileira de Celulose e Papel, 2014. **Números do setor**. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>> Acesso em: 12 Janeiro. 2014.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **CONAMA**. Resolução nº 357 Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, 2005. < <http://www.mma.gov.br>>. Acesso em 24 de Nov. 2013

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **CONAMA**. Resolução nº 430 Dispõe sobre as condições e padrão de lançamento de efluentes 2011, complementa e altera a Resolução nº357, de 17 de marco de 2005. < <http://www.mma.gov.br>>. Acesso em 20 de Abril. 2014

BRINQUES, G.B. **Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto**. 2005. 98f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag. GmbH and Co. KGaA, 2006.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, p. 259–267, 2006.

CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluente aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente**. 2010. 56f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

COIMBRA, M. A.; LIBARDI, W.; MORELLI, M. R. Utilização de rejeitos de pilha zinco carvão em argamassas e concretos de cimento Portland. **Revista Cerâmica**. v. 50. n. 316. p. 300-308, 2004.

CHAMORRO S.; POZO.; JARPA M.; HERNÁNDEZ V.; BECERRA J.; VIDAL, G., 2010. Monitoring endocrine activity in kraft mill effluents treated by an Aerobic moving bed bioreactor system. *Wat. Sci. Technol.* 62: 157-161.

CHANG, C.; MA. Y.S.; FANG, G. C.; CHAO, A. C.; TSAI, M. C.; SUNG, H. F. Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO<sub>2</sub> process. **Chemosphere**, v. 56, p. 1011 – 1017, 2004.

CHUAN, X.; KARL, T.; QINGLIN, Z. Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin. **Advances in Environmental Research**. v. 3, p. 252-258, 2001.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

DIEZ, M.C.; RUBILAR, O.; CEA, M.; NAVIA, R.; DE MARTINO, A.; CAPASSO, R. Recovery and characterization of the humate-like salified polymreic organic fraction (lignimerin) from Kraft cellulose mill wastewater. **Chemosphere**, v. 68(9), p. 1978-1805, 2007.

DIEZ, M.C.; MORA, M.L.; VIDELA, S. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached kraft mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**. v.33, p. 125-130, 1999.

FERREIRA, C. P. **Estudos sobre a adsorção do corante reativo preto 5 de solução aquosa usando zeolita de cinzas de carvão**. 2011. 149f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

FREIRE, R. S. **Efluente de indústria papelreira: processos alternativos de remediação e emprego de novas metodologias eletroanalíticas para determinação de compostos fenólicos.** 2002. 178f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.

FREITAS, A. C.; FERREIRA, F.; COSTA, A. M.; PEREIRA, R.; ANTUNES, S. C.; GONCALVES, F.; ROCHA, T. A. P.; DINIZ, M.S.; CASTRO, L.; PERES, I.; DUARTE, A.C. Biological treatment of the effluent from a bleached Kraft pulp Mill using basidiomycete and zygomycete fungi. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3282-3289, 2009.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis.** 2008. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GARG, A.; MISHRA, I. M.; CHE, S. Effectiveness of coagulation e acid precipitation processes for the pre-treatment of diluted black liquor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1-3, p. 158-164, 2010.

GINKEL, G. C. V.; VIRTAPOHJA, J.; STEYAERT, J.A.G.; ALEN, R. Treatment of EDTA-containing pulp and paper mill wastewaters in activated sludge plants. **Tappi J**; v. 82(2), p.138– 42, 1999.

GIVENS, J. E.; JORGENSON, A. K. The effects of affluence, economic development, and environmental degradation on environmental concern: a multilevel analysis. **Organization & Environment**. v.24, p. 74–91, 2011.

GONTIJO, L. C. **Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco de Bahia.** 1996. 110f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Espírito Santo, Vitoria, 1996.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**, v. 3, p. 78-80, Edição do autor, São Paulo, 1980.

GORGULHO, F.; MARTELLI, P. B.; MESQUITA, J.P.; GUILARDUCI, V. V. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, 2006; **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p.1226-1232, 2006.

GUERSES, A.; DOCGAR, C.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R. Production of granular activated carbon from *waste Rosa canina sp.* seeds and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials B**, v.131, p.254–259, 2005.

ISMADJI, S. Activated carbon from char obtained from *vacuum pyrolysis* of teak sawdust: pore structure development and characterization. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1364-1369, 2006.

JAMIL, T. S. A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 353-358, 2011.

KANNING, C.R. **Caracterização da cinza de folha de bananeira (*Musa spp*) – avaliação do potencial pozolânico**. 2010. 71f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

KATAL, R.; PAHLAVANZADEH, H. Influence of different combinations of aluminum e iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 199-205, 2011

KLAVARIOTI, M.; MANTAZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceutical from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environmental International**. v. 23, p. 80-84, 2008.

KHANSORTHONG S.; HUNSOM M. Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique. **Chemical Engineering Journal**. v. 151, p. 228–234. 2009.

LAUREIRO, L, F. **Avaliação de adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análise de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 2012. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Espírito Santo, Vitória, 2012.

LAMBRECHT, R. **Adsorção do corante azul 5G em carvão ativado e em xisto retornado**. 2007. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2007.

LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2511-2516, 1999.

LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZZINE, M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN, R. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials B118** p.259– 263, 2005.

MATIAS, A. A. **Tratamento de efluente de indústria de celulose através de plasma obtido por eletrolise de alta tensão**. 2010. 98f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Minas Gerais Minas, Belo Horizonte, 2010.

MAKHOTKINA, O.A.; PREIS, S.V.; PARKHOMCHK, E.V. Water delignification by advanced oxidation processes: homogeneous and heterogeneous fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-Fenton assisted reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**. V.32, p. 56-65, 2008.

MENÉNDEZ, J. A.; ILLÁN-GOMEZ, M. J.; LÉON, C. A. "On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons" **Carbon 33**, p. 1655-1659, 1995.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. v.5 p. 804-810. McGraw-Hill, Inc. 1999.

MOHAI, P.; SIMOES, S.; BRECHIN, S. R. Environmental concerns, values and meanings in the Beijing and Detroit metropolitan areas. **International Sociology** 25 (6), 778–817, 2010.

MORAES, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. 1999. 141f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

MORAIS, A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulosa Kraft branqueada**. 2006. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2006.

MOUNTER, A. H.; PEREIRA, R. O.; MORAIS, A.; RUAS, D. B.; SILVEIRA, D. S. A.; VIANA, D. B.; MEDEIROS, R. C. Advanced oxidation of bleached eucalypt Kraft pulp mill effluent. **Water Science and Technology**, v. 55, n. 6, p. 109-116, 2007.

MURRAY, H. H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clay. **Elsevir**, 2007.

MUSTELIER, N. L. **Avaliação do desempenho de blocos e argamassas com cinzas de carvão incorporada para aproveitamento em conjuntos habitacionais**. 2002. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

NOLASCO, M. A. Tratamento biológico de efluentes da indústria de celulosa e papel por aeração estendida modificada. In: **Congreso anual de celulose e papel**, p.465-474, São Paulo, 1997.

NORRIS, P.; MARSHALL, R.; RICHARD, M. High temperature on activated sludge treatment performance and sludge quality in a recycle mill. In Tappi International Environmental Conference and Exhibit, **Denver**, CO. v. 1. Norcross, GA, 30092, USA: Technical Association for Pulp and Paper Industry, p. 383–387, 2000.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologia e preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Revista Cerâmica**, Campinas, SP, v.54, p.213-226, 2008.

PAPELNET., 2007. **Proceso de producción de celulosa kraft**. Disponível em: <http://www.papelnet.cl> Acesso em: 12 abril. 2014.

PARK, J.; REGABULTO, R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness, **Journal of colloid and Interface Science** v.175, p.239-252 (1995).

PATRICK, J. W.; STREAT, M.; CAMPORRO PEREZ, M. J. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. **Water Research**, v. 29. Issue 2, p. 467-472, 1995.

PEREIRA, O. R. **Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes de indústria têxtil e de celulose Kraft**. 2007. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa 2007.



PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. “**Remoção da cor em efluentes da indústria têxtil por adsorção em carvões activados modificados.** In: **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**” Ed. CYTED. Madrid-Espanha. 2001.

PEREIRA, R.; ANTUNES, S. C.; GONÇALVES, A. M. M.; MARQUES, S.; GONÇALVES, F.; FERREIRA, F.; FREITAS, A.C.; ROCHA, T. A. P.; DINIZ, M. S.; CASTRO, L.; PERES, I.; DUARTE, A. C. The effectiveness of a biological treatment with *Rhizopus oryzae* and of a photo-Fenton oxidation in the mitigation of toxicity of a bleached Kraft pulp Mill effluente. **Water Research**. v.43, p. 2471-2480. 2009.

PIOTTO, Z. C. **Eco-eficiência na indústria de celulose e papel – Estudo de caso.** 2003. 357. Tese (Doutorado em engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of and paper Mill wastewater-a review. **Science of the Total Environment**, v. 333, p. 37-58, 2004.

PORPINO, K. K. P. **Bissorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*.** 2009. 89f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa, 2009.

RABELO, M. D. **Avaliação da Aplicação Combinada dos Processos Foto-Fenton e Biológico no Tratamento de Efluentes de Indústria de Celulose.** 2005. 107f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2005.

RAO, B. V. V. Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial enffluent by flyash. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, p. 77-84, 2005.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation.** University of Illinois, Chicago. 2004.

REGAZZIZUIM, D. **Estudo da adsorção de componetes do aroma de café (benzaldeido e acido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel.** 2010. 154f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

RIBEIRO, R. A. U. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduos industriais metal – mecânicos**. 2008. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 2006. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) - Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2006.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Biores Technology**. v. 77, p. 247- 255, 2001.

RODRIGUES, A. C. **Tratamento de efluente aquoso da indústria de papel e celulose por coagulação e floculação seguido de fotocatalise com TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. 2007. 68f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2007.

SANTOS, P, S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2.Ed. São Paulo; Edgar Blucher, Vol.1, 1989.

SAVASTANO, J. H. **Materiais a base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para construção de baixo custo**. 2000. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

SILVA, T. C. F. da. **Processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes de indústrias de celulose Kraft branqueada**. 2007. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

SILVA, F. Modelling of anaerobic treatment of evaporator condensate (EC) from a sulphite pulp mill using the IWA anaerobic digestion model no. 1. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2-3, p. 319-326, 2009.

SIQUEIRA, J. S. **Reciclagem de resíduo a partir de cinzas de carvão mineral: produção de argamassas**. 2011. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

SOUZA, S. P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. Ed. São Paulo: E. Blücher, v. 1. p.594 1992.

SIMPLÍCIO, A.; AZEVEDO J. C. R.; XAVIER C. **Tratabilidade aeróbica de produtos de degradação de lignina de efluentes de celulose kraft através da respirometria**. In: ABTCP-Zellcheming - 40º Congresso e exposição internacional de celulose e papel, São Paulo-SP. 2007.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 41f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

SRIDHAR, R.; SIVAKUMAR, V; IMMANUEL, V. P.; MARAN, J. P. Treatment of pulp and paper industry bleaching effluent by electrocoagulant process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1495-1502, 2011.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: study of sorption behavior through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, p. 1269-1280. 2008.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHAMED, A. L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.127, p.111-119. 2007.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados**. V. 5, 2004. <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>> Acesso em 14 Dez. 2014.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FOSTER, C.F. The treatment of pulp and paper mill effluent. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 275-286, 2001.

VALENÇA, A. C. V.; MATTOS, R. L. G. O setor de celulosa e papel no Brasil. BNDES - Banco Nacional de desenvolvimento Econômico e Social. **Guia de Compras Celulosa e Papel**, 2004.

VAN OLPHEN, H. An introduction to clay colloid chemistry, New York, Wiley Interscience, 1997.

VIDELA, S.; DIEZ, M. C.; MORA, M. L. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached kraft mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**. 33 Z1. 125-130. 1999.

WANG, S.; ZHU, Z. H. "Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption". **Dyes and Pigments**. v. 56, p.1-9, 2006.

XAVIER, C. R. **Influencia de la tecnología de tratamiento en la eliminación de fitoesteroides contenidos en efluentes de celulosa kraft y en la toxicidad de estos compuestos en organismos acuáticos**. 2006. Tese (Doutorado en Ciências Ambientales) - Universidad de Concepción – Chile.2006.

XUEYI, G. I. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**. v. 185, p. 49-54, 2011.

YEBER, M. C.; FREER, J.; MARTINEZ, M.; MANSILLA, H.D. Bacterial response to photocatalytic degradation of 6-chlorovanillin. **Chemosphere**, v. 41, p.1257-1261, 1999.

YOUSSEF, A. M.; EI-NABARAWY, T.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons (I). Sorption of cadmium (II) ions. **Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects**. v.235, p. 153, 2004.

ZANELLA, O. **Sorção de Nitrato em carvão ativado tratado com CaCl<sub>2</sub>: Estudos de Ciclo de Sorção/Regeneração**. 2012. 76f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

## ANEXO A

Valores dos parâmetros de adsorção para COT e cor em argila montmorilonita

Parâmetros	pH	Freundlich			Langmuir			
		$K_f$	n	Coefficiente de regressão, $R^2$	pH	b	$K_L$	Coefficiente de regressão, $R^2$
COT	7	$2,80 \pm 0,21$	$0,41 \pm 0,12$	0,86	7	$3,70 \pm 0,31$	$0,02 \pm 0,31$	0,53
Cor	7	$57,81 \pm 0,32$	$0,31 \pm 0,12$	0,92	7	$-6,70 \pm 0,21$	$0,08 \pm 1,13$	0,74

## ANEXO B

**ANOVA para ajuste linear do planejamento 3<sup>2</sup> para a remoção de cor por adsorção com carvão ativado a temperatura de 40 °C nos ensaios em batelada**

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) pH	38,136	1	38,136	18,918	0,0001
(2) Massa	7377,076	1	7377,076	3659,494	0,0000
1*2	302,003	1	302,003	149,813	0,0000
Falta de Ajuste	485,80	5	97,136	48,186	0,0000
Erro Puro	42,333	21	2,016		
Total SQ	8245,228	29			

**ANOVA para ajuste linear do planejamento 3<sup>2</sup> para a remoção de cor por adsorção com argila a temperatura de 40 °C nos ensaios em batelada**

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) pH	469,675	1	234.837	7,14682	0,003509
(2) Massa	2584,179	1	1292.09	39,32223	0,000001
1*2	8,4456	1	8,4456	2,45654	0,223923
Falta de Ajuste	285,80	5	202,456	12,32566	0,000001
Erro Puro	821,333	25	32,85		
Total SQ	4062,062	29			

**ANOVA para ajuste linear do planejamento 3<sup>2</sup> para a remoção de DBO<sub>5,25</sub> por adsorção com carvão ativado a temperatura de 40 °C nos ensaios em batelada**

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) pH	108,388	1	108,3883	17,6479	0,000402
(2) Massa	948,737	1	948,7368	154,4747	0,000000
1*2	3,478	1	3,4776	0,5662	0,460112
Falta de Ajuste	281,229	5	56,2458	9,1580	0,000097
Erro Puro	128,976	21			
Total SQ	1470,808	29			

**ANOVA para ajuste linear do planejamento 3<sup>2</sup> para a remoção de DBO<sub>5,25</sub> por adsorção com argila a temperatura de 40 °C nos ensaios em batelada**

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) pH	839,817	1	108,3883	17,6479	0,000060
(2) Massa	188,374	1	948,7368	154,4747	0,032075
1*2	3,586	1	3,4776	0,5662	0,757138
Falta de Ajuste	481,228	5	56,2458	9,1580	0,000180
Erro Puro	954,645	21			
Total SQ	1986,42	29			

**ANOVA para ajuste linear do planejamento 3<sup>2</sup> para a remoção de DQO por adsorção com carvão a temperatura de 40 °C nos ensaios em batelada**

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) pH	5,325	1	5,325	1,772	0,197398
(2) Massa	3169,141	1	3169,141	1054,701	0,000000
1*2	42,038	1	42,038	13,990	0,001207
Falta de Ajuste	696,430	5	139,286	46,355	0,000000
Erro Puro	63,100	21	3,005		
Total SQ	3976,034	29			

**ANOVA para ajuste linear do planejamento 3<sup>2</sup> para a remoção de DQO por adsorção com argila a temperatura de 40 °C nos ensaios em batelada**

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) pH	130,519	1	130,5189	44,0198	0,000001
(2) Massa	871,253	1	871,2529	293,8452	0,000000
1*2	5,576	1	5,5760	1,8806	0,184741
Falta de Ajuste	190,478	5	38,0957	12,8484	0,000008
Erro Puro	62,265	21	2,9650		
Total SQ	1260,091	29			

**ANOVA para ajuste linear do planejamento 3<sup>2</sup> para a remoção de COT por adsorção com carvão ativado a temperatura de 40 °C nos ensaios em batelada**

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) pH	4,712	1	4,712	3,753	0,066283
(2) Massa	4703,207	1	4703,207	3745,548	0,000000
1*2	69,553	1	69,553	55,390	0,000000
Falta de Ajuste	211,408	5	42,282	33,672	0,000000
Erro Puro	26,369	21	1,256		
Total SQ	5015,249	29			

**ANOVA para ajuste linear do planejamento 3<sup>2</sup> para a remoção de COT por adsorção com argila a temperatura de 40 °C nos ensaios em batelada**

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) pH	21,561	1	21,561	17,346	0,000438
(2) Massa	4939,186	1	4939,186	3973,662	0,000000
1*2	82,793	1	82,793	66,608	0,000000
Falta de Ajuste	586,480	5	117,296	94,367	0,000000
Erro Puro	26,103	21	1,243		
Total SQ	5656,122	29			