



**CENTRO UNIVERSITÁRIO FACVEST - UNIFACVEST**  
**KAROLINY PELOZATO CRISOSTE**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE ZINCO COM CINZA  
DE CALDEIRA INDUSTRIAL**

**Lages – SC**  
**2019**

**KAROLNY PELOZATO CRISOSTE**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE ZINCO COM CINZA  
DE CALDEIRA INDUSTRIAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Engenharia Química do Centro Universitário Facvest - Unifacvest, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

**Centro Universitário Facvest - Unifacvest**

**Supervisor:** Msc. Rodrigo Vieira

**Lages – SC  
2019**

**KAROLINY PELOZATO CRISOSTE**

## **AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE ZINCO COM CINZA DE CALDEIRA**

Este trabalho de conclusão de curso foi julgado adequado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico e aprovado em sua forma final pelo Supervisor pedagógico do Curso de Engenharia Química, do Centro Universitário Facvest – Unifacvest.

Lages, 27 de Novembro de 2019.

---

Professor e Orientador Msc. Aldori Batista dos Anjos  
Centro Universitário Facvest - Unifacvest

---

Professor e Co-orientador Msc. Rodrigo Vieira  
Centro Universitário Facvest - Unifacvest

Dedico aos meu pais, Leandro e Francieli, às minhas irmãs Émilyn e Kauany.

Aos meus avós maternos, Iris Aparecida e João Eugênio. A minha avó paterna Veroni, e em memória de meu avô paterno Antônio.

Dedico este trabalho em forma de gratidão à todo o apoio e amor, em todos os momentos de minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar essa oportunidade de realizar meu sonho, e me ajudar em cada desafio que encontrei nessa caminhada até aqui.

Aos meus pais, Leandro Gasperin Crisoste e Francieli Maria Pelozato Crisoste, por cada palavra de incentivo e apoio, não me deixando desistir diante dos problemas que apareceram. Por serem os meus melhores amigos em todos os momentos de minha vida, sendo eles felizes ou triste. Por não medirem esforços para que esse sonho fosse concretizado.

A toda minha família, irmãs, avós, tios e primo, pela ajuda e conselhos recebidos, pela atenção que sempre deram-me, apoiando-me em cada decisão e ajudando-me sempre que podiam.

Ao Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias, da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. A professora Dr<sup>a</sup>. Mari Lúcia Campos, que deu-me todo o suporte que precisei, me acompanhando e tirando-me todas as dúvidas que surgiram durante esta caminhada.

Aos meus amigos e colegas, por me acompanharem até aqui, me dando forças para continuar nessa busca pela realização de meu sonho. Pelas palavras de apoio e incentivo. A todos que me ajudaram para que este trabalho fosse realizado, por mínima que foi essa ajuda, foi de grande importância.

E por fim, a todos os mestres da Instituição de Ensino Unifacvest, por cada ensinamento que passara-me durante estes cinco anos de graduação, tornando-me uma pessoa melhor e capaz de enfrentar o mercado de trabalho por meio de minhas competências.

Muito obrigada!

## RESUMO

Diariamente efluentes, contendo grandes concentrações de metais pesados, são produzidos por indústrias. Entretanto, vem-se buscando novos métodos de remoção de metais pesados, para serem usados como uma alternativa. Dentre tantos materiais que vêm sendo descobertos, um que merece uma atenção maior é o Biochar, por apresentar um baixo custo e simplicidade em seu processo. Pode ser proveniente de diversos tipos de materiais, como por exemplo: da casca da banana, da casca do arroz, entre outros. O Biochar utilizado neste trabalho é proveniente da cinza de caldeira industrial, que foi cedida por uma empresa de papel e celulose, localizada na Serra Catarinense. O objetivo deste trabalho foi analisar a capacidade de remoção do metal zinco, através do método de Amin, Alazba, Shafiq (2017). Esta pesquisa mostrou que o potencial de remoção de zinco, que este material possui é bastante elevado, pois quando usado uma concentração inicial de 1200 mg/kg, teve uma remoção de 98% do zinco que se fazia presente. Por esta razão, não foi possível encontrar sua capacidade máxima de remoção. Para que a mesma seja encontrada, pode-se trabalhar com doses de concentrações iniciais mais elevadas, até que seu ponto máximo seja atingido.

Palavras-chaves: Cinza de caldeira industrial; metais pesados; remoção.

## ABSTRACT

Daily effluents, containing high concentrations of heavy metals, are produced by industries. However, new adsorption methods are being sought to be used as an alternative. Among the many materials that are being discovered, one that deserves greater attention is Biochar, because it has a low cost and simplicity in its process. It can come from various types of materials, such as banana peel, rice peel, among others. The Biochar used in this work comes from industrial boiler ash, which was provided by a pulp and paper company, located in Serra Catarinense. The objective of this work was to analyze the ability of ash to adsorb zinc metal, using the method of Amin, Alazba, Shafiq (2017). This research has shown that the zinc removal potential of this material is quite high because when used an initial concentration of 1200 mg / kg had a 98% zinc removal. As a result, we could not find your maximum removal capacity. To find it, one can work with doses of higher initial concentrations, until its maximum point is reached.

Keywords: Industrial boiler ash; heavy metals; removal.

**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1 – Caldeira Aquotubular.....</b>	<b>18</b>
<b>Figura 2 – Caldeira flamotubular.....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 3 – Exemplos de compostos organoclorados presentes no efluente papeleiro.....</b>	<b>27</b>
<b>Figura 4 – Estruturas típicas de alguns corantes utilizados na indústria têxtil.....</b>	<b>28</b>
<b>Figura 5 – Formas possíveis de isotermas de adsorção.....</b>	<b>34</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Proporção relativa dos principais constituintes do biochar.....	25
<b>Tabela 2</b> – Efluentes líquidos industriais - Parâmetros básicos.....	58
<b>Tabela 3</b> – Comparação entre os processos de fisio e quimiosorção.....	59
<b>Tabela 4</b> – Teores de elementos inorgânicos em três amostras de cinza, obtidos por digestão ácida e quantificação em ICP-OES.....	43
<b>Tabela 5</b> – Valores médios ponto isoelétrico.....	45
<b>Tabela 6</b> – Concentrações iniciais, concentrações finais e percentual de zinco removido, com leitura em espectrofotômetro de absorção atômica com sistema de atomização por chama ar-acetileno.....	46

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1</b> – Curva ponto isoelétrico.....	45
<b>Gráfico 2</b> – Curva de remoção de zinco, utilizando cinza de caldeira industrial, com leitura em espectrofotômetro de absorção atômica com sistema de atomização por chama ar-acetileno.....	48

**LISTA DE SÍMBOLOS**

NaOH	Hidróxido de Sódio
Zn	Zinco
NR	Norma Regulamentadora
kPa	Quilo Pascal
kgf	Quilograma Força
cm <sup>2</sup>	Centímetros Quadrados
L	Litro
C	Carbono
P	Fósforo
Ca	Cálcio
Mg	Magnésio
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
S	Enxofre
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
g	Gramas
cm <sup>3</sup>	Centímetros Cúbicos
Na	Sódio
Fe	Ferro
Hg	Mercúrio
Pb	Chumbo
Cd	Cádmio
mg	Miligramas
H <sub>2</sub>	Gás Hidrogênio
SO <sub>2</sub>	Dióxido de Enxofre
mm	Milímetros
mL	Mililitros
NH <sub>4</sub>	Amônia
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1 OBJETIVO GERAL.....	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....</b>	<b>17</b>
2.1 CALDEIRAS.....	17
2.1.1 Tipos de Caldeiras.....	17
2.2 BIOMASSA.....	20
2.2.1 Propriedades Químicas da Biomassa.....	20
2.2.1.1 Composição Química.....	20
2.2.1.2 Teor de Umidade.....	21
2.2.1.3 Densidade.....	21
2.2.1.4 Poder Calorífico.....	22
2.3 FORMAS DE OBTENÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DA BIOMASSA.....	22
2.3.1 Combustão.....	22
2.3.2 Pirólise.....	23
2.3.3 Gaseificação.....	23
2.3.4 Hidrólise.....	24
2.4 CINZAS DAS CALDEIRAS - BIOCHAR.....	24
2.4.1 A Origem do Biochar.....	25
2.4.2 Composição Química do Biochar.....	25
2.5 EFLUENTES.....	26
2.5.1 Alguns Tipos de Efluentes.....	26
2.5.1.1 Efluente Papeleiro.....	26
2.5.1.2 Efluente Têxtil.....	27
2.5.1.3 Efluente Farmacêutico.....	28
2.5.2 Características Causadas nos Efluentes pelos Poluentes.....	28
2.5.3 Legislação para Tratamento de Efluentes.....	29
2.6 METAIS TÓXICOS.....	29
2.7 ZINCO.....	30
2.7.1 Propriedades Gerais.....	31
2.7.2 Zinco e o Corpo Humano.....	31
2.8 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO.....	32
2.8.1 Propriedades do Adsorvente.....	33
2.8.2 Propriedades do Adsorvato.....	33
2.8.3 Isotermas de Adsorção.....	33
2.9 PONTO ISOELÉTRICO.....	34
2.10 DIGESTÃO ÁCIDA.....	35
2.11 PENEIRAMENTO/GRANULOMETRIA.....	35
2.12 pH.....	36
2.12.1 Influência do pH para a Adsorção.....	36
<b>3. METODOLOGIA (MATERIAIS E MÉTODOS).....</b>	<b>37</b>
3.1 TEOR DE HUMIDADE.....	37

	13
3.2 DIGESTÃO DO MATERIAL.....	38
3.3 PENEIRAMENTO DO MATERIAL.....	39
3.4 PONTO ISOELÉTRICO.....	39
3.5 ADSORÇÃO DO METAL ZINCO (Zn).....	40
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>42</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO.....	42
4.2 TEORES DE NUTRIENTES E ELEMENTOS TÓXICOS.....	42
4.3 PONTO ISOELÉTRICO.....	44
4.4 REMOÇÃO DE ZINCO.....	46
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>49</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>50</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>57</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>58</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas mais sérios que vêm afetando o meio ambiente é a poluição química, decorrente de despejos industriais. Esta poluição ocorre devido alguns metais tóxicos (que são substâncias tóxicas) não serem compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos, realizados nos efluentes existentes. Com isso, efluentes contendo esses tipos de metais, não podem ser descartados em rede pública, para ser tratado junto com esgotos domésticos (DE AGUIAR; GUARINO, 2002).

Estes tipos de efluentes apresentam composição química bastante complexa, incluindo compostos orgânicos e inorgânicos. O método mais utilizado no tratamento para os efluentes que contenham matéria orgânica é o biológico. Porém, a presença de compostos inorgânicos pode inibir esse processo. Com isso, é necessária a realização de uma etapa com tratamento químico antes do tratamento biológico, visando à remoção desta carga inorgânica presente (JIMENEZ; CARVALHO, 2004).

No entanto, os métodos clássicos que apresentam eficiência possuem custos mais elevados, levando em consideração a política ambiental atual. Por essa razão, métodos alternativos vêm sendo estudados, como por exemplo, a adsorção em materiais naturais, que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos. Dentre os materiais passíveis de utilização, encontramos o biocarvão, ou Biochar, que vem merecendo atenção, por seu baixo custo e simplicidade no processo (JIMENEZ; CARVALHO, 2004).

Este resíduo orgânico carbonizado passa por uma decomposição térmica, em condições limitadas de fornecimento de oxigênio, e em temperaturas relativamente altas. O resíduo final produzido (Biochar) vem contribuindo para a manutenção de qualidade em diferentes tipos de processos (LEHMANN; JOSEPH, 2009). O processo de formação desse resíduo, através do procedimento conhecido como pirólise, promove um rearranjo dos átomos de carbono existentes, aumentando sua porosidade, o que proporciona uma melhoria em suas propriedades químicas, resultando em um aumento da capacidade de troca de cátions e adsorção de nutrientes (ATKINSON, 2010).

Levando em consideração que os métodos clássicos, vêm apresentando um custo mais elevado, buscar novas alternativas para o tratamento adequado de

efluentes industriais é de suma importância, pois os danos ao meio ambiente e à população são muito severos. Produzir sem poluir é um dever de toda empresa, então buscar novas tecnologias para que isso aconteça, deve ser um dever estabelecido, assim como oferecer produtos com ótima qualidade.

O presente trabalho medirá a capacidade das cinzas de caldeira coletada em uma empresa de papel e celulose da Serra Catarinense, que seriam descartadas sem nenhum fim específico, em adsorver metais pesados em meios aquosos em diferentes valores de pH.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a capacidade da cinza de caldeira, também conhecido como Biochar, na remoção de metais tóxicos em meio aquoso.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização do biochar;
- Analisar a capacidade de remoção pelo biochar do metal tóxico Zn em meio aquoso.
- Analisar a capacidade máxima de remoção de Zn pelo biochar em meio aquoso.
- Analisar ponto isoelétrico do biochar.

## 2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

### 2.1 CALDEIRAS

Segundo a Norma Regulamentadora - NR 13, caldeiras são equipamentos que são destinados a fazer a produção e acumulação de vapor, sob uma determinada pressão, sendo esta superior a atmosférica. Fazendo a utilização de qualquer fonte de energia. As caldeiras podem ser classificadas em três categorias:

- Categoria A: são as caldeiras que operam com pressão igual ou superior a 1960 kPa (19,98 kgf/cm<sup>2</sup>);
- Categoria C: são as caldeiras que operam com pressão igual ou inferior a 588 kPa (5,99 kgf/cm<sup>2</sup>) e ainda com volume interno igual ou inferior a 100 L;
- Categoria B: são todas as caldeiras que não se enquadram nas categorias citadas anteriormente.

As caldeiras da categoria A, são utilizadas, normalmente, em sistemas de geração de energia e cogeração. As da categoria C, para aplicações de baixa necessidade de temperatura e qualidade de vapor. Já as da categoria B, são as utilizadas para os processos industriais em geral, como por exemplo: aquecimento, esterilização, lavagem, dentre outros (TOGAWA, 2017).

Na Norma Regulamentadora – NR 13, contêm todas as indicações de uso, instalações e manutenções de caldeiras, com a apresentação de todos os dados e metragens corretos.

Caldeira é um importante equipamento industrial que é utilizado para a geração de vapor, cuja aplicação tem sido cada vez mais ampla, tanto em âmbito industrial quanto na geração de energia elétrica, nas chamadas centrais termelétricas. Também tem aplicação em industriais que necessitam da utilização de vapor em suas produções (ALTAFINI, 2012).

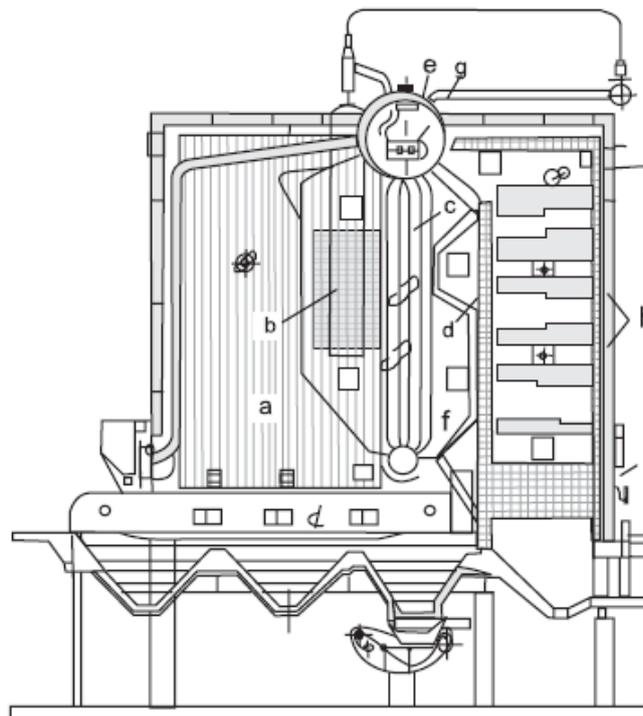
#### 2.1.1. Tipos de Caldeiras

As caldeiras geralmente, podem ser classificadas em: aquotubulares, flamatubulares e elétricas (ZARPELON; AZZOLINI, 2015).

As caldeiras aquotubulares, constituem-se basicamente de tubos de pequeno diâmetro, nos quais podem estar dispostos tanto em forma de parede de água quanto em forma de feixes tubulares, o que faz com que a água circule em seu interior. (BAZZO, 1995) São utilizadas para estações de porte maior e para obtenção de vapor superaquecido (LEITE; MILITÃO, 2008).

Seu funcionamento é por meio da circulação da água, esta circula várias vezes em um conjunto de tubulão-coletores, descendo por tubos externos retornando pelos internos. Essa circulação é natural e é provocada pela diferença de pressão exercida pelas colunas líquidas e pelas correntes de convecção que são formadas. A parte vaporizada fica armazenada no tubulão, enquanto a parte líquida retorna para a circulação, conforme figura 1 (LEITE; MILITÃO, 2008).

**Figura 1 – Caldeira Aquotubular**



- |   |                       |   |                 |
|---|-----------------------|---|-----------------|
| a | câmara de combustão   | b | superaquecedor  |
| c | feixe de tubos        | d | tubos de queda  |
| e | tambor superior       | f | tambor inferior |
| g | acessórios do tubulão | h | economizador    |
| i | pré-aquecedor de ar   |   |                 |

**Fonte:** Inspcal, 2016.

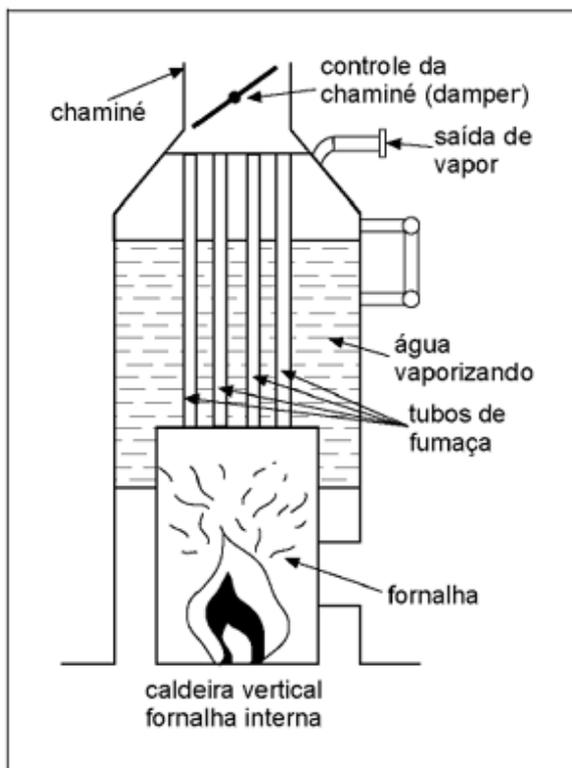
Segundo a *Unified Facilities Criteria (UFC) 3-240-13FN* do *Department of Defense of United States of America* (2005), as caldeiras flamotubulares, são

aquelas que o fogo e o gás quente, da combustão, passam pelo interior dos tubos dos geradores de vapor, transformando assim a água que passa em vapor. Essas caldeiras são utilizadas para pequenas capacidades e gerações de vapor.

Seu funcionamento se dá por meio da combustão, os gases decorrentes circulam pela tubulação em direção a uma chaminé, onde se dispersam no meio ambiente, conforme figura 2 (BAZZO, 1995).

Esse tipo de caldeira, é a que requer maior cuidado e monitoramento diariamente, pois lidera as estatísticas de acidente no mundo, através de explosões, que são causadas pelo superaquecimento das partes de pressão por conter um baixo nível de água (LAGEMANN; SALLES, 2006).

**Figura 2** – Caldeira flamotubular.



Fonte: Leite; Militão, 2008.

As caldeiras elétricas têm como característica principal, a conversão de energia elétrica em energia térmica, por meio de uma corrente elétrica em uma resistência ou até mesmo pela própria água da caldeira. Possuem um alto rendimento (BAZZO, 1995). Sua aplicação é muito restrita e só são projetadas para o fornecimento de vapor saturado (SAREV; MARTINELLI, 1998).

## 2.2 BIOMASSA

A biomassa é um hidrocarboneto, assim como o petróleo, porém diferente dos combustíveis fósseis possui átomos de oxigênio em sua estrutura (GONÇALO, et.al., 2008).

O significado do termo Biomassa, é amplo e muito abrangente, pois engloba todos os tipos de resíduos, sendo estes: resíduos florestais e agrícolas; matéria orgânica contida em resíduos industriais, domésticos, comerciais e rurais (BRAND, 2010).

É considerada uma fonte primária de energia apta a ser convertida em outras formas de energia, tanto diretamente com a queima de lenhas quanto indiretamente na carbonização. A biomassa é o produto de uma reação que converte energia luminosa em energia química através de uma reação denominada fotossíntese (RODRIGUES, 2009).

As fontes de energias podem ser classificadas em duas categorias: as não renováveis e as renováveis. As energias não renováveis são aquelas após aproveitadas não se renovam, se esgotam em um período determinado de tempo. Já as energias renováveis são aquelas que se renovam pela ação da natureza; dentre elas está a biomassa, que pode ser utilizada para produzir diversos tipos de energia (BRAND, 2010).

### 2.2.1 Propriedades químicas e físicas da Biomassa

Todos os combustíveis devem ter todas as suas características determinadas, para que haja uma geração de energia adequada. Um dos pontos principais é o poder calorífico, porém, saber as propriedades químicas e físicas é de suma importância, pois quanto melhor forem essas propriedades mais atrativa se tornará a biomassa (BRAND, 2010).

#### 2.2.1.1 Composição Química

A composição química da biomassa pode ser dividida em duas formas: a análise química imediata, sendo está teor de umidade, teor de materiais voláteis,

teor de cinzas e teor de carbono fixo; e a análise química elementar, sendo está teor de carbono, de hidrogênio, de nitrogênio e de oxigênio (MACÊDO, 2012).

Com a análise química imediata, consegue-se uma percentagem de material volátil, carbono fixo e cinza, ou seja, nela obtém-se a porcentagem do material que se queima no estado gasoso (material volátil), no estado sólido (carbono fixo) e ainda uma indicação do material residual (cinzas) (BRITO; BARRICHELO, 1978).

Já com a análise química elementar consegue-se a porcentagem em massa dos principais elementos que iram constituir a biomassa, geralmente é referido ao material seco. Essa análise pode variar um pouco de espécie para espécie, porém fazendo uma média temos: 49-50% de carbono, 6% de hidrogênio, 44% de oxigênio e 0,1 a 0,5% de nitrogênio. Porém de acordo com a natureza da espécie, podem apresentar teores de outros materiais, como o enxofre, cálcio, magnésio, dentre outros (BRITO; BARRICHELO, 1978).

#### 2.2.1.2 Teor de umidade

O teor de umidade é definido como o conteúdo umidade ou a umidade (água) presente na biomassa. Esta umidade pode ser expressa tanto como base umidade, quanto base seca (GONÇALO, et.al., 2008).

Mesmo a biomassa sendo expressa em duas formas, quando a biomassa é utilizada para a geração de energia, leva-se em consideração apenas a base úmida, pois está mostra a quantidade real (total) de água presente no todo da amostra que será utilizada para a geração de energia (BRAND, 2010).

#### 2.2.1.3 Densidade

A variável densidade possui importante papel para a quantificação de biomassa e de carbono, em um determinado volume do material. No caso da madeira, sua quantificação é baseada na conversão de volume em biomassa através da densidade básica da madeira ou massa específica básica (NETO, et.al., 2013).

#### 2.2.1.4 Poder calorífico

O poder calorífico é definido como a quantidade de energia que está em forma de calor, liberada pela combustão completa em uma unidade de massa. O poder calorífico é dividido em dois: o poder calorífico superior e poder calorífico inferior. O superior se dá quando a combustão acontece a volume constante e água que se forma durante o processo é condensada, e o calor proveniente dessa condensação é recuperado. Já o inferior ocorre quando a energia que está disponível por unidade de massa do combustível, que estava em reação, após todas as perdas que teve, com a evaporação da água (JARA, 1989).

## 2.3 FORMAS DE OBTENÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DA BIOMASSA

Segundo o que Vlassov afirmou em 2001, todo combustível é a substância capaz de reagir com o oxigênio existente e liberar energia térmica. Para ele, para que uma substância seja considerada combustível, a mesma deve ser abundante na natureza, e deve desprender quantidade de calor suficiente durante a queima e deve apresentar um custo relativamente baixo.

Os combustíveis são considerados naturais e artificiais, sendo o primeiro extraído da natureza e o segundo produzido através de processos tecnológicos. Desta forma a biomassa é considerada um combustível natural. Os processos para a obtenção de energia através da mesma são: combustão, pirólise, gaseificação e hidrólise (BRAND, 2010).

### 2.3.1 Combustão

A combustão é definida como o processo que envolve um conjunto de reações químicas, nas quais todos os combustíveis combinam-se com o oxigênio presente, fazendo com que libere energia quando o combustível atinge sua temperatura de ignição. Para ser considerada uma boa combustão, a mesma deve liberar o máximo de energia proveniente do combustível, com o menor valor de perdas possível. Uma combustão incompleta se dá devido a alguns fatores, sendo estes: presença de ar, umidade no combustível, mistura do ar durante a operação, dentre outros (LOPES, et.al., 2003).

### 2.3.2 Pirólise

A pirólise é um processo de queima, que ocorre quando se aplica calor a uma substância ou material, sem a existência total de um agente oxidante. Assim, pode-se afirmar que a pirólise é um processo endotérmico que necessita de uma fonte de energia do meio externo (calor) para que possa se desenvolver. Esse processo resulta na fração da biomassa em três partes: sólida, gasosa e líquida (LORA, et.al., 2012). O gás é composto por monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves. Já o líquido tem uma coloração mais escura e recebe o nome de bio-óleo e o sólido de carvão vegetal (BRIDGWATER, 2003).

Esse processo pode ser operado em diferentes condições, o que faz com que tenha diferentes denominações. Na pirólise lenta, ou carbonização, tem o uso de baixas temperaturas e longos tempos de residência, o que favorece a produção de carvão vegetal. Tem-se a pirólise de altas temperaturas e longos tempos de residência, que favorece a formação dos gases. Já a pirólise com temperaturas moderadas e baixo tempo de residência, favorece a produção dos líquidos (BRIDGWATER, 2003).

### 2.3.3 Gaseificação

A gaseificação é um processo de tecnologia termoquímica, que modifica a estrutura da biomassa com altas temperaturas e com a ajuda de um agente gaseificante, com isso obtém-se uma maior produção de produtos no estado gasoso. O produto gasoso obtido é conhecido como gás de síntese. Esse gás é composto principalmente por: hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono (MUNASINGHE, et.al., 2011).

Esse processo é classificado de acordo com o agente gaseificante utilizado, como por exemplo: ar, vapor, vapor de água e oxigênio, ar enriquecido com oxigênio, dentre outros; sendo a gaseificação com ar a mais utilizada, devido ao seu baixo custo (MOHAMMADI, et.al., 2014).

### 2.3.4 Hidrólise

Resíduos como a madeira, a cana-de-açúcar ou até mesmo o sabugo de milho, são formados basicamente por celulose, podendo assim transformar-se em biocombustíveis, desde que sua estrutura seja hidrolisada a partir de processos químicos (ácidos ou alcalinos) ou com processos biotecnológicos (enzima), com sua hidrólise, gerando assim açúcares fermentativos (MORAES; BROETTO, 2012).

O principal objetivo da hidrólise, é transformar a celulose em glicose, após ocorrer a quebra das ligações glicosídicas. Este tipo de processo pode ser catalisado através de ácidos diluídos ou até mesmo com ácidos concentrados, ou ainda através da hidrólise enzimática (HAMELINCK; HOOIJDONK; FAAIJ, 2005).

## 2.4 CINZA DAS CALDEIRAS – BIOCHAR

O Biochar, proveniente da cinza da caldeira, é um produto rico em carbono. Ocorre quando a biomassa é aquecida em um recipiente fechado, em torno de 300 à 600 °C (geralmente uma caldeira), com pouca disponibilidade de oxigênio ou até mesmo com ausência do mesmo (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

É um produto semelhante ao carvão, contendo um certo nível de formas orgânicas de carbono (C), sendo chamadas de estruturas aromáticas fundidas. Essas estruturas são formadas durante o processo de pirólise, sendo fundamentais para as propriedades do Biochar. Tem como principal composto o carbono (C), porém carrega em sua estrutura outros metais, como o fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), e até mesmo algumas vezes nitrogênio (N) (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

O biochar é altamente poroso, usualmente alcalino. Durante a pirólise ocorre uma perda de massa, principalmente na forma de voláteis, deixando para trás uma matriz de carbonos amorfos e rígidos. Com o aumento crescente de temperatura, durante o processo da pirólise, a proporção de carbonos aromáticos também aumenta, devido ao aumento relativo da matéria volátil presente e da conversão do alquilo ao arilo. Por volta de 330°C, começam a se formar folhas de grafeno poliaromáticos. Acima dos 600°C, predomina a remoção de todos os compostos que não sejam carbonos (C), aumentando o teor de carbono em até 90% (NÓBREGA, 2011).

É composto por duas frações estruturais principais, folhas cristalinas de grafeno empilhadas e aleatoriamente ordenadas por estruturas aromáticas amorfas;

e oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S), como heteroátomos encorpados dentro dos anéis aromáticos (BOURKE, et.al., 2007).

#### 2.4.1 A Origem do Biochar

O uso do termo Biochar é recente, e ganhou essa nomenclatura para fazer a diferenciação do carvão ativado. Este material ganhou importância, com a identificação da “Terra Preta”, encontrada na Amazônia. Esta terra teria sido utilizada por tribos, sendo caracterizadas por grandes manchas de terras enriquecidas com biomassa carbonizada. Algumas dessas manchas, presume-se que tenha cerca de 7000 anos, e mesmo assim após um longo período ainda contém grandes quantidades de nitrogênio (N) e fósforo (P) (LAL, 2009).

#### 2.4.2 Composição Químicas do Biochar

A composição química desse material, é altamente heterogênea contendo compostos voláteis e lábeis. Normalmente, tem como principais constituintes o carbono (C), matéria volátil, matéria mineral (cinza) e umidade. Na tabela 1, encontra-se as proporções relativas, normalmente encontradas nos Biochar, obtidos em várias gamas do material e em diferentes condições de pirólise (NÓBREGA, 2011).

**Tabela 1-** Proporção relativa dos principais constituintes do biochar.

<i>Constituinte</i>	<i>Proporção (peso/peso)</i>
<i>Carbono fixo</i>	50 – 90
<i>Matéria volátil</i>	0 – 40
<i>Umidade</i>	1 – 15
<i>Matéria mineral (cinza)</i>	0,5 – 5

Fonte: NÓBREGA, 2011.

Estas proporções determinam todo o comportamento, físico e químico, do Biochar (BROWN, 2009).

## 2.5 EFLUENTES

De acordo com a norma brasileira da ABNT – NBR 9800/1987, efluentes líquidos são todos os despejos provenientes de estabelecimentos industriais, o que compreende efluentes do processo industrial, águas de refrigeração e águas pluviais poluídas ou até mesmo esgoto doméstico.

Ainda de acordo com a norma brasileira da ABNT – NBR 9800/1987, efluentes industriais são os despejos líquidos que se originam nas áreas do processamento industrial, isto inclui os originados no processo de produção, as águas de lavagem de operação de limpeza e tantas outras fontes, que provavelmente irão conter algum tipo de poluição por produtos utilizados ou produzidos dentro da indústria.

Segundo Farrugia (2013), entende-se por efluentes todas as substâncias líquidas ou gasosas geradas em um determinado processo industrial ou aquelas que tem origem dos esgotos domésticos. Segundo ela, estes são divididos da seguinte forma:

- Efluente doméstico: água potável com adição de impurezas geradas pelo uso, geralmente são compostos por 99,9% de água e 0,01% de sólidos;
- Efluente industrial: água de consumo industrial mais impurezas geradas pelo uso, sua composição irá variar de acordo com o ramo de produção da indústria.

Na tabela 2, em anexo, apresentada na norma da ABNT – NR 9800/1987, mostra os valores limites a serem observados, para que o efluente seja lançado na natureza, mediante tratamento.

### 2.5.1 Alguns Tipos de Efluentes

#### 2.5.1.1 Efluente Papeleiro

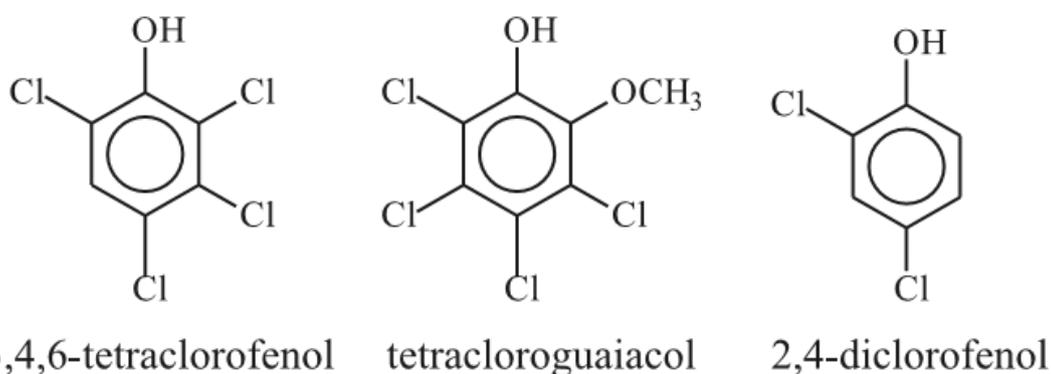
Apesar de ter uma grande importância para a economia, as indústrias de papel e celulose apresentam um elevado potencial de poluição ambiental, isso principalmente pelo fato que esse ramo da industrial produz um elevado volume de

efluente, o que resulta em um elevado número de efluente que deve ser tratado antes de ser lançado para o meio ambiente (NAKAMURA, et.al., 1997).

Na primeira etapa da produção de papel, é realizada a deslignificação da madeira, posteriormente acontece a etapa de branqueio. Em ambas as etapas, o volume gerado de efluente é alto e possuem uma coloração muito significativa (FREIRE; KUBOTA; DURAN, 2001).

Embora o volume gerado durante a segunda etapa (branqueamento) seja menor, é nesta etapa que os compostos mais prejudiciais para o meio ambiente se formam, pois nesta etapa utiliza-se cloro elementar, o que causa a formação de substâncias organocloradas, exemplos desses compostos na figura 3 abaixo (ARCHIBALD, et.al., 1998).

**Figura 3** - Exemplos de compostos organoclorados presentes no efluente papelreiro



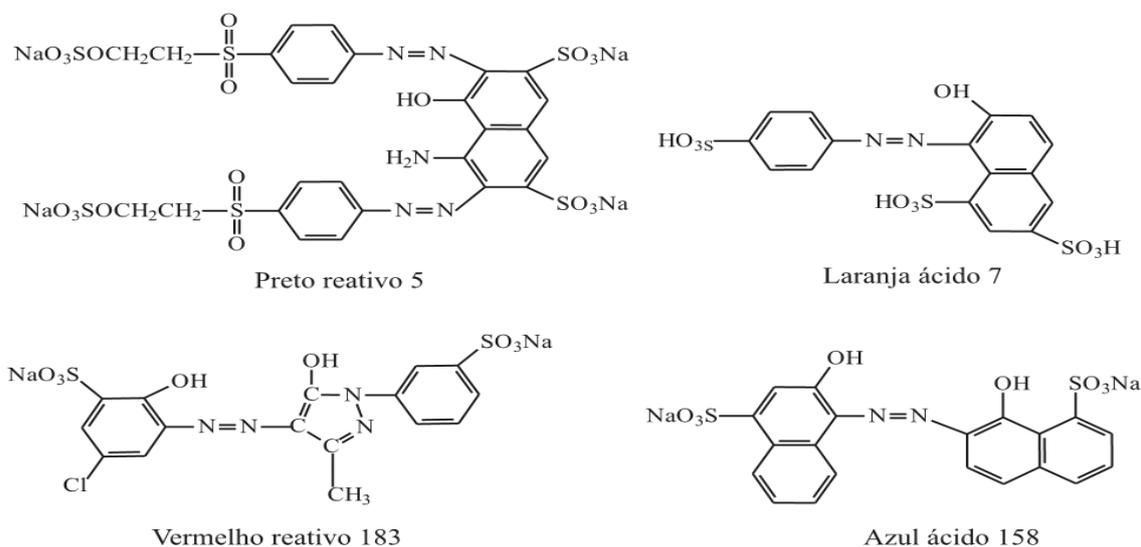
Fonte: ALMEIDA; et.al., 2004

#### 2.5.1.2 Efluente Têxtil

O problema ambiental associado ao efluente das indústrias têxteis é muito conhecido. A presença dos corantes é facilmente detectada, sendo visualizada mesmo em pequenas concentrações. Quando esses efluentes são lançados ao meio ambiente, mesmo com sua concentração reduzida, estes podem alterar a coloração dos rios, provocando sérios problemas estéticos, além de reduzir alguns dos processos fotossintéticos (KUNZ; MANSILLA; DURAN, 2002).

Os corantes que são utilizados nessas indústrias, podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou ainda pelo método de fixação na fibra têxtil, algumas estruturas apresentadas na figura 4 (GUARATINI; ZANONI, 2000).

**Figura 4** – Estruturas típicas de alguns corantes utilizados na indústria têxtil.



**Fonte:** EDNA; et.al., 2004.

### 2.5.1.3 Efluente Farmacêutico

As atividades da indústria farmacêutica podem ser classificadas de acordo com o processo de fabricação que realizam, como por exemplo: fermentação, síntese química, extração e formulação. Os efluentes gerados em cada um desses processos, irão apresentar características distintas, além de quantidades variadas. Estes efluentes são caracterizados por conter uma fração orgânica rapidamente biodegradável e compostos refratários, que os tratamentos biológicos convencionais não conseguem fazer a remoção, como é o caso na formulação de antibióticos (BALCIOGLU; OTKER, 2003).

### 2.5.2 Características Causadas nos Efluentes pelos Poluentes

Várias são as características que definem um efluente como poluído ou não. Em um primeiro caso tem-se a poluição térmica, que se dá devido às perdas de energia calorífica nos processos de resfriamento ou por reações exotérmicas, neste caso o parâmetro que controla é a temperatura em que se encontra o efluente. O

odor, pode ser devido à exalação de substâncias orgânicas ou inorgânicas, decorrentes de reações de fermentação. A cor atrai atenção de quem estiver observando o corpo hídrico, por esta razão não deve conter corantes, apenas deve ser composta por substâncias que se dissolvam por completo. Dentre os sólidos temos aqueles que se dissolvem ou não, ambos de composição orgânica ou inorgânica. Os sólidos que se dissolvem são as partículas com diâmetro inferior a 1,2 µm e os de suspensão são os com diâmetros superiores (aqueles que são flutuantes) (GANDHI, 1999).

### 2.5.3 Legislação para Tratamento dos Efluentes

Na Resolução do CONAMA 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, estabelece ainda as condições e os padrões que os efluentes devem conter para que sejam lançados.

Recentemente, em 2011, foi publicada outra resolução, a resolução do CONAMA 430, de 13 de maio de 2011, na qual classifica os corpos de água, além de traçar algumas outras diretrizes ambientais, estabelecendo também condições para o lançamento dos efluentes. Esta resolução foi publicada com o objetivo de complementar ou ainda alterar parcialmente, a resolução anterior, já citada.

## 2.6 METAIS TÓXICOS

Os metais tóxicos são substâncias tóxicas que compõem a parte das impurezas geradas pelo uso na indústria, não sendo compatíveis com tratamentos biológicos e com os efluentes. Por esta razão os efluentes que contenham estes materiais não podem ser descartados no meio ambiente, para o tratamento em conjunto com o esgoto doméstico (DE AGUIAR; GUARINO, 2002).

Metal tóxico é um conceito muito usado em nosso dia a dia atualmente, que geralmente está sendo descartada inadequadamente, juntamente com rejeitos, ao meio ambiente (LIMA; MERÇOM, 2011).

No relatório técnico apresentado por Duffus (2002), para a União Internacional de Química Aplicada (IUPAC), relatou-se os resultados de sua extensa pesquisa

sobre as definições para metal tóxico. Separou as definições por suas propriedades químicas, sendo que as principais foram:

- Massa específica: segundo Duffus, os metais tóxicos apresentam uma massa específica muito elevada, sendo maior ou igual a um valor de referência, variando de 3,5 e 7,0 g/cm<sup>3</sup>;
- Massa atômica: para ele, os metais tóxicos apresentam também uma massa atômica elevada, tendo o sódio (Na), com massa atômica igual a 23, usado como referência;
- Número atômico: ainda para Duffus, metais tóxicos apresentam um número atômico elevado também, neste caso tem o cálcio, apresentando um número atômico igual a 20, como referência.

Para alguns autores, qualquer tipo de metal pode ser considerado um metal tóxico, enquanto para outros apenas os metais de transição podem ser incluídos nessa lista. Além das definições seguida por Duffus, outros autores relacionaram também outras definições, como a capacidade de formar sabões, ou até mesmo definições de antes de 1936, que levam em considerações, por exemplo, o uso de armas de fogo (LIMA; MERÇOM, 2011).

Os metais são componentes naturais da terra e de todos os seres vivos. Entretanto, quando os metais gerados pelas indústrias, são lançados ao meio ambiente, e somam-se com os de origem natural, podem causar efeitos contrários nos organismos. Alguns metais, como: o cobre (Cu), ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn), são essenciais, enquanto outros, como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd), são altamente tóxicos e podem causar vários danos para a saúde. Porém, mesmo os metais essenciais, quando se fazem presentes em grandes concentrações podem também causar danos à saúde (VALLS; LORENZO, 2002).

Geralmente, os seres humanos estão expostos a estes tipos de metais através da ingestão ou inalação. Trabalhar ou viver próximo de indústrias que utilizam estes metais e seus compostos aumenta o risco de contaminação, assim como viver perto de locais onde metais foram descartados imprópriamente. Fazer atividades como de caça e coleta de materiais recicláveis, impor também riscos mais elevados de exposição e danos à saúde (NETO, 2015).

## 2.7 ZINCO

Segundo o site da Tabela Periódica da Unesp (2013), o zinco é um metal de transição que carrega o símbolo “Zn”. Tem seu nome derivado do alemão “Zink”. Tem por número atômico 29. Possui ponto de fusão de 419°C e ponto de ebulição de 920°. Há vestígios de peças de latão com datas de 1000 – 1400 a.C. na Palestina, e outros objetos com até 87% de zinco encontrados na Transilvânia.

O zinco é empregado na fabricação de ligas metálicas como o latão e o bronze. É utilizado também na produção de telhas e calhas residenciais. É ainda utilizado como metal de sacrifício para preservar o ferro da corrosão em algumas estruturas, na produção de pilhas secas e como pigmentos em algumas tintas de coloração branca (SANTOS, 2010).

### 2.7.1 Propriedades Gerais

Segundo Santos (2010), o zinco apresenta poucas propriedades. O motivo é a presença de um nível completo, não disponível para a formação de ligações, isto porque:

- Zinco não possui valência;
- Possui configuração eletrônica  $d^{10}$ , por isso muitos compostos desse elemento são brancos;
- O zinco é relativamente mole quando comparado aos demais metais de transição, isto porque provavelmente os elétrons não participam das ligações;
- Os pontos de fusão e de ebulição são muito baixos.

### 2.7.2 Zinco e o Corpo Humano

O zinco participa como constituinte integral em mais de 300 reações químicas que envolvem a síntese e degradação de macromoléculas. Este metal age como estimulante do crescimento, na prevenção de diabetes, como nutriente antioxidante, estimulante tireoidiano e como imunomodulador (CRUZ; SOARES, 2011).

A deficiência desse metal pode causar alterações fisiológicas como: hipogonadismo, danos oxidativos, alterações do sistema imune, hipogeusia, danos neuropsicológicos e dermatites (MAFRA; COZZOLINO, 2004). A estimativa que existe de recomendações deste nutriente para a população, foi modificada recentemente para 8 mg/dia para as mulheres e 11 mg/dia para os homens (McCALL; HUANG; FIERKE, 2000). Quando este metal se faz presente em altas concentrações nas células do organismo, pode interferir em outros processos metalo-dependentes ou inibir outras proteínas (MARET, 2000).

A primeira deficiência de zinco, clinicamente diagnosticada, foi a acrodermatite enteropática, que é uma desordem congênita que aparece na infância e é caracterizada pela alopecia, diarreia, lesões na pele e imunodeficiência celular (MAFRA; COZZOLINO, 2004).

## 2.8 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa, na qual estuda-se a possibilidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície determinadas substâncias que estão presentes em fluidos líquidos ou gasosos, o que possibilita a sua separação dos componentes desse fluido. O material que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato ou adsorbato. Já a superfície sólida que o material se acumula, é denominado de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

O processo de separação através da adsorção está baseado em três mecanismos diferentes, sendo estes: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. No mecanismo estérico, os poros do material que está atuando como adsorvente possui dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar. Já para o mecanismo de equilíbrio, tem as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar várias espécies de adsorvatos, que adsorvidos por outros compostos. No mecanismo cinético, é baseado em diferentes difusividades das diversas espécies nos poros do adsorventes (DO, 1998).

Vários são os fatores que influenciam no processo de adsorção, entre eles pode-se destacar: a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato,

a temperatura que se encontra o sistema, a natureza do solvente e ainda o pH do meio (NASCIMENTO; et.al., 2014).

Os sólidos apresentam a propriedade de reter moléculas em sua superfície, e esta propriedade pode ser ainda melhor em caso de materiais porosos ou finamente divididos. As forças que estão envolvidas, irão variar desde as de natureza puramente física, sendo a adsorção física ou fisiosorção, até as de natureza puramente química, sendo a adsorção química ou quimiosorção (USP, 2009).

Na tabela 3, em anexo, apresenta por Maxwell da Puc do Rio (2010), apresenta a diferença entre esses dois processos.

### 2.8.1 Propriedades do Adsorvente

Conhecer a natureza físico-química do adsorvente é de suma importância, pois a capacidade e a taxa de adsorção serão dependentes da área superficial específica, da porosidade, do volume específico dos poros, da distribuição do tamanhos dos poros, dos grupos funcionais que estão presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

### 2.8.2 Propriedades do Adsorvato

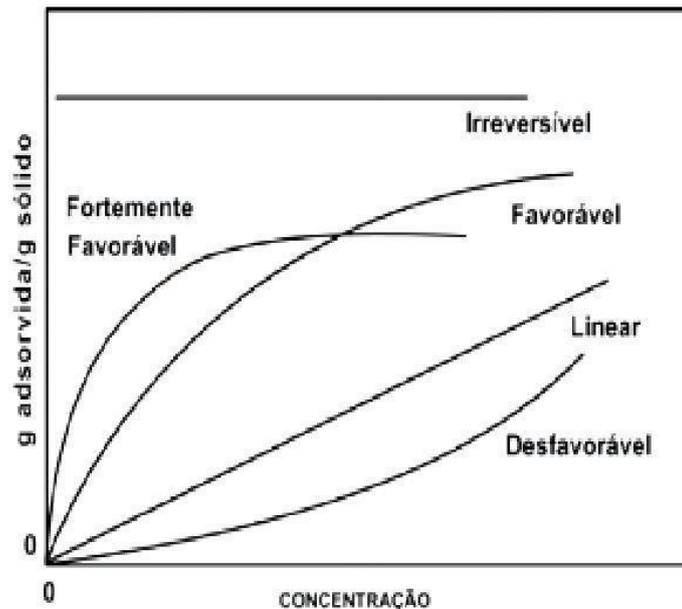
Saber o tamanho da espécie é sempre muito importante, quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica que é importante conhecer, pois possui uma forte influência, é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá maior afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme sua polaridade (DOMINGUES, 2005).

### 2.8.3 Isotermas de Adsorção

O método das isotermas de adsorção é um processo simples em que a massa do adsorvente é adicionada em um determinado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidos. As isotermas são diagramas que mostram a variação de concentração de equilíbrio no sólido

adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em determinadas temperaturas. As curvas que podem ser obtidas estão apresentadas na figura 5 abaixo (NASCIMENTO, et.al., 2014).

**Figura 5** – Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: Moreira, 2008.

Moreira (2008), explica cada uma dessas curvas, sendo:

- Isoterma linear: indica que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para a adsorção;
- Isoterma favorável: extraem quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvatos no fluido;
- Isoterma irreversível e a isoterma desfavorável: possuem baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. São raras, porém muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável.

## 2.9 PONTO ISOELÉTRICO

O ponto isoelétrico, também chamado de ponto de carga zero, é o ponto em que uma molécula apresenta carga líquida neutra, ou seja, nesse ponto as cargas positivas e negativas estão equilibradas. Tendo ligação direta com o valor de pH, pois este irá influenciar no equilíbrio das cargas existente na molécula (GORGULHO, 2006).

Quando o pH da solução for abaixo do ponto isoelétrico, o adsorvente irá encontrar-se carregado positivamente e para que haja o equilíbrio os ânions serão, preferencialmente, adsorvidos. Entretanto, quando o pH for maior que o ponto isoelétrico, o adsorvente estará carregado negativamente, preferindo adsorver os cátions (MORIMOTO, 2019).

## 2.10 DIGESTÃO ÁCIDA

A digestão ácida é uma das etapas mais críticas, pois consiste em fazer a caracterização das amostras. Nela são usados tanto sistemas fechados quanto sistemas abertos, com o emprego de diferentes combinações de ácidos, quase sempre com índices variáveis de recuperação dos elementos químicos presentes, o que resulta a uma grande variação de polimerização e a presença de moléculas mais ou menos resistentes ao ataque químico (HSEU, 2004).

Segundo Sastre, et.al (2002), os sistemas de digestão são mais precisos e permitem uma análise simultânea de um número maior de amostras, facilita a evaporação do ácido utilizado e a secagem dos extratos digeridos. Está ligada à avaliação dos índices de recuperação de elementos químicos, proporcionados pelas diferentes combinações dos ácidos, com sistemas de aquecimentos das amostras na digestão.

Consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, com a intenção de descobrir a quantidade e quais os elementos estão presentes na amostra. Um procedimento ideal, é aquele que apresenta simplicidade e utilização de pequenos volumes de reagentes. Portanto, tudo irá depender do elemento a ser determinado, da sua concentração, do método de análise e por fim, a precisão e a exatidão desejada (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

## 2.11 PENEIRAMENTO/GRANULOMETRIA

A granulometria é a distribuição dos diversos tamanhos de grãos. É a determinação das dimensões das partículas do agregado e de suas respectivas porcentagens de ocorrência. A análise granulométrica consiste basicamente na determinação das dimensões (diâmetro) das partículas que constituem as amostras e no tratamento estatístico dessa informação. O ensaio da granulometria é o processo utilizado para a determinação da porcentagem em peso que cada faixa especificada de tamanho de partículas representa perante a massa total (ALVEIRINHO, 2004).

## 2.12 pH

pH é a sigla para Potencial Hidrogeniônico, isto porque refere-se à concentração de  $H^+$  em uma dada solução. Sendo assim, o pH serve para saber se a solução é ácida, básica ou neutra. Quanto maior for o número de íons  $H^+$  liberados no meio, mais ácida será a solução. Os valores variam numa escala de 0 a 14, sendo ácido - pH abaixo de 7, básico - pH acima de 7 e neutro - pH igual a 7, podendo ser medidos com a utilização do pHmetro (PERUZZO; CANTO, 2006).

### 2.12.1 Influência do pH para a Adsorção

A principal variável investigada em estudos de adsorção é o pH, e isso se deve ao fato de que o efeito significativo do mesmo sobre a fração do metal adicionado que é adsorvido (JENNE, 1998). O pH é o principal fator que governa as reações de adsorção de metais. Analisar diferentes valores de pH é necessário para o estudo de adsorção, pois existem metais que não são adsorvidos em determinados valores de pH. Por essa razão a importância de realizar o estudo com diferentes valores de pH (UREN, 1992).

### 3. METODOLOGIA (MATERIAIS E MÉTODOS)

O presente estudo baseou-se em métodos quantitativos de análises, pois segundo Richardson (1989), este método caracteriza-se pelo emprego de quantificação, através de números, onde são analisados e classificados, fazendo o uso de técnicas estatísticas.

Os testes foram realizados no Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias, da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, localizada no município de Lages – SC. Foram utilizadas amostras de cinzas de caldeira (Biochar), cedida por uma empresa de papel e celulose localizada na Serra Catarinense.

Os experimentos foram realizados na seguinte ordem: a realização do teor de umidade e peneiramento, para garantir que o material não possuía nenhuma umidade e saber sua granulometria; seguida de uma digestão do material, para encontrar todos os elementos que estão presentes no mesmo; posteriormente passou pelo processo do ponto isoelétrico, sendo trabalhado com pH em diferentes valores; e por último a realização da adsorção de zinco (Zn).

Todos os processos seguintes da digestão foram realizados em triplicata. E todos foram tratados estatisticamente e compilados no programa Excel, para se obter um resultado mais preciso.

#### 3.1 TEOR DE UMIDADE

Para a efetuação desse procedimento, foi utilizado o método fornecido pela Embrapa (1977).

Primeiramente, foi pesado, em uma balança analítica, cerca de 100g do material em um pote de plástico, e colocado por cerca de 48 horas em uma estufa de circulação a vácuo, com uma temperatura em torno de 60°C. Após esse tempo, foi esperado um tempo para o resfriamento do mesmo, para depois ser pesado novamente, na mesma balança, para obtenção do peso final da amostra devidamente seca.

Para obter-se o teor de umidade, foram utilizada as seguintes equações:

$$Pa = Pt - Ps \quad (1)$$

$$h\% = 100. Pa / Ps \quad (2)$$

Onde:

Pa = peso original da água;

Pt = peso da amostra total;

Ps = peso da amostra seca;

h% = o percentual de umidade.

### 3.2 DIGESTÃO DO MATERIAL

Para a realização da digestão, foi empregado o método USEPA 3050B (1996). As amostras passaram por uma solubilização com ácido nítrico (65%) e peróxido de hidrogênio (30%).

Colocando o método em prática, primeiramente foi pesado cerca de 1,000 g no tubo digestor, do material estudado. Posteriormente foi colocado 5 mL de ácido nítrico com 1 mL de água e 1 mL de peróxido de hidrogênio, deixando para reação em um tempo de 24 horas.

Após o tempo de reação, acrescentou-se mais 1 mL de peróxido de hidrogênio, e colocado no bloco digestor em uma temperatura de 90°C por 2 horas, tampando o mesmo com um funil de vidro, para que não houvesse perda do material. Essa etapa pode ser repetida se necessário, até que o material seja completamente digerido. Neste caso, foi necessária a repetição de mais duas vezes.

Depois do procedimento de reação, a solução final foi lavada com água deionizada e filtrada com o auxílio de um filtro quantitativo, até que não houvesse mais resquícios de nenhum material sólido no meio. Após a filtragem, foi diluído, a mesma, em 15 mL de água deionizada, e filtrado novamente, para a retenção completa do material.

Posteriormente, aconteceu a leitura no aparelho ICP – OES, verificando assim os compostos existentes no material e sua quantidade.

Logo em seguida, foi aplicada as seguintes fórmulas, para a realização dos cálculos:

$$Fd = \frac{Pd - Pf}{Pa} \quad (3)$$

Pa

$$V_f = F_d \cdot L \quad (4)$$

Onde:

Fd: Fator de diluição;

Pd: Peso total da amostra diluída;

Pf: Peso tubo falcon;

Pa: Peso da amostra inicial;

Vf: Valor final;

L: Leitura ICP – OES.

### 3.3 PENEIRAMENTO DO MATERIAL

O descobrimento do diâmetro do material, foi determinado pelo método de Faria (2000).

Primeiramente pesou-se uma quantidade do material, sendo cerca de 1 Kg. Após a pesagem, realizou-se o procedimento do peneiramento, através de uma bateria de peneiras uma sobreposta na outra, com diferentes diâmetros, sendo estes: 2,0; 1,70; 1,18; 1,0; 0,85; 0,60; 0,425; 0,250; 0,053 mm.

Na sequência, foi pesado o material, em uma balança analítica, que ficou retido em cada peneira. Descobrimos assim, o seu diâmetro.

### 3.4 PONTO ISOELÉTRICO

Para esse experimento, foi utilizado o método de Regalbuto e Robles (2004).

Em um primeiro momento, foram feitas soluções de NaCl 0,1M; NaOH 0,1M e HCl 0,1M. A solução de NaCl foi utilizada como padrão e com o auxílio das outras foi aferido os pH's, sendo NaOH para pH's mais altos e HCl para pH's mais baixos; variando de valores entre 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Com o auxílio de um pHmetro de bancada

Em seguida foi pesado, em balança analítica, cerca de 0,02g do material em snap caps de 100 ml, e colocado 20 ml de cada solução com o pH já especificado, foi tampado com papel filme e tampa, e colocado em agitação por cerca de 24 horas, com rotação de 100 rpm.

Após o tempo foi retirado e filtrado, e lido o pH novamente, em um pHmetro de bancada.

Com os valores obtidos, foi construído um gráfico com sua curva e ainda a equação da curva. Essa equação foi feita a segunda derivada e isolado o “x”, encontrando assim o ponto isoelétrico do material.

### 3.6 REMOÇÃO DO METAL ZINCO (ZN)

O teste de remoção foi realizado, segundo protocolo descrito por Amin, Alazba e Shafiq (2017).

Para fazer as soluções com concentrações conhecidas de zinco foi utilizado o reagente Sulfato de Zinco Hepta-hidratado, ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) as concentrações utilizadas foram: 0, 300, 600, 900 e 1200 mg/kg. A solução foi tamponada em pH 5,5, para a aferição desse pH, foi utilizada as soluções HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M; sendo NaOH para elevar o pH e HCl para diminuir o pH; com o auxílio de um pHmetro de bancada.

Após fazer as soluções foi pesado em um snap-cap de 150 ml, cerca de 1,4g da cinza e adicionado 100 ml da solução com as concentrações do metal conhecidas, foi fechado com papel filme e tampa, e colocado em agitação por cerca de 1 hora e 30 minutos, com uma rotação de 160 rpm.

Após o tempo de agitação, foi transferido cerca de 50 ml da alíquota para um tubo falcon de 50 ml, tampado, e arrumado em uma centrífuga a 3000 rpm por cerca de 10 minutos, para separar o adsorvato da solução. Em seguida, foi pipetado a alíquota limpa, transferindo-a para outro tubo falcon de 50 ml.

A leitura foi feita em um espectrofotômetro de absorção atômica com sistema de atomização por chama ar-acetileno.

Posteriormente, foi aplicado as seguintes equações para a realização dos cálculos, com os resultados obtidos:

$$Zn \text{ removido} = \frac{(C_i - C_e) * V}{M} \quad (5)$$

$$\%Zn \text{ removido} = \frac{Zn \text{ removido}}{C_i * \frac{V}{M}} * 100 \quad (6)$$

Onde:

$C_i$  = concentração inicial da solução;

$C_e$  = concentração final da solução (leitura do espectrofotômetro de absorção atômica);

$V$  = volume final da solução contida no snap-cap;

$M$  = peso utilizado do material;

Zn removido = quantidade de zinco removido da solução;

%Zn removido = percentagem de zinco removido da solução.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO

A média de umidade obtida foi de 2,90%. Os valores encontrados podem ser considerados relativamente baixos, indicando que o material já foi coletado seco.

O pequeno percentual de umidade ali encontrado, pode ser explicado pelo fato de que o material, após ter sido coletado no mês de abril, ficar armazenado em condições ambientes, ficando exposto a umidade relativa do ar, podendo ter ocorrido uma retenção de umidade nos dias em que o ar se apresentava com uma umidade mais elevada.

No estudo apresentado por Vaske (2012), onde o mesmo estudou sobre cinzas de eucalipto, foi encontrado um teor de umidade de 0%, sendo este analisado logo após sua coleta. Comparando os resultados da literatura com os obtidos, verifica-se que foram alcançados valores aproximados.

O material apresentou diâmetro inferior a 0,053 mm, com isso, pode-se considerar que se trata de um material extremamente fino e alta área superficial específica. Segundo Gimenes (2012), cinzas com diâmetros inferiores a 0,106mm já não possuem mais um valor energético significativo, não podendo serem reaproveitadas em uma nova queima. Em seus estudos cerca de 43,5% do material, possuía essa característica. Desse modo, o material em questão, não pode ser reaproveitado dessa maneira, por possuir um diâmetro ainda mais inferior.

### 4.2 TEORES DE NUTRIENTES E ELEMENTOS TÓXICOS

Os teores de macronutrientes (Ca, Mg, K e P), micronutrientes (Cu, Zn, Fe e Mn) e metais tóxicos (Cd, Cr, Ni e Pb) encontram-se na tabela 4.

Em uma revisão feita por Basu et al. (2009), sobre a utilização de cinzas na agricultura, destacou alguns aspectos importantes e que podem ser levados em consideração. Segundo ele, as cinzas podem ser úteis para tamponar o pH do solo, tendo uma capacidade de neutralizar, principalmente a acidez nos solos, pois estas atuam como um material de calagem, fornecendo, ainda, nutrientes disponíveis para as plantas, como Ca, Mg, Fe e P.

O autor, citado acima, apresenta faixa de valores desses nutrientes, nas cinzas estudadas por ele, sendo para cálcio em torno de 7650 mg/kg; para magnésio 2330 mg/kg; para ferro 1010 mg/kg e fósforo 5730 mg/kg, entre outros nutrientes que o autor também faz uma abordagem e análise.

Analisando a tabela 4, abaixo, e os números apresentados pelo autor citado, verifica-se que a cinza estudada possui altas quantidades de nutrientes, como Ca, Mg, Fe e P, que são necessários para as plantas o que poderá ajudar também na neutralidade do solo. Sendo assim, uma alternativa para sua utilização.

**Tabela 4** – Teores de elementos inorgânicos em três amostras de cinza, obtidos por digestão ácida e quantificação em ICP-OES

Elementos	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
		mg kg <sup>-1</sup>	
Ca	7342,51	7381,89	6361,28
Mg	3068,2	3447,47	2960,27
Fe	6268,38	5570,6	4882,03
Ni	4183,82	4292,13	3657,44
P	2472,98	2364,49	2049,86
Mn	1207,89	1354,82	1162,77
Co	288,91	272,16	232,87
Cu	35,99	27,74	23,36
Zn	44,53	39,2	33,9
Cr	15,43	14,39	12,62
Pb	0,89	2,11	1,46
Cd	0,49	0,42	0,34

**Fonte:** Autora, 2019.

Em um experimento com solo, realizado por Sandrini (2010), comparando cinzas de casca de arroz com adubo tradicional. Constatou-se um aumento significativo de pH e um decréscimo nos valores de Al, na utilização da cinza. O experimento tinha como pH inicial de 5,0 ao final constatou-se um pH de 5,8; bem próximo do ideal, sendo este 6,0. Os tratamentos com aplicação da cinza apresentaram uma variação de 0,43 a 0,35 cmol dm<sup>-3</sup> de Al no solo, onde a amostra inicial possuía teores de 0,45 cmol dm<sup>-3</sup> de Al no solo.

Segundo o autor acima citado constatou-se, ainda, que para elementos como Ca, Mg e P, não se obteve um aumento significativo quando comparado a adubação tradicional. Para cálcio os teores ficaram em torno de a 2,31 cmol dm<sup>-3</sup> de Ca, já adubação comum o teor foi de 4,34 cmol dm<sup>-3</sup>. Com magnésio os valores ficaram entre 1,49 a 1,43 cmol dm<sup>-3</sup>, porém na adubação os valores ficaram em uma faixa de 2,47 cmol dm<sup>-3</sup>. Os teores de fósforo variaram entre de 7,14 mg kg<sup>-1</sup> a 12,78 mg kg<sup>-1</sup>, entretanto a adubação tradicional teve um aumento de até 4 vezes maior.

Entretanto, segundo Jala; Goyal (2006), o acúmulo e a persistência do uso desse tipo de cinza, pode levar a um problema ambiental grave, pois nas composições das cinzas podem conter componentes, que em grande quantidade, podem causar toxicidade tanto para a planta quanto para o solo. Sendo o caso de Cr, Pb e Cd, por exemplo.

Conforme a norma brasileira ABNT – NBR 10004/2004, que faz uma classificação de resíduos sólidos e apresenta limites para esses metais tóxicos. Para Cromo (Cr) tem um limite máximo de 5,0 mg/kg, para o chumbo (Pb) seu limite é de 1,0 mg/kg; para o Cádmiio (Cd) o limite máximo é de 0,5 mg/kg e para o zinco (Zn) apresenta um limite de 50,0 mg/kg.

Realizando outra análise da tabela 4, e comparando-a com a legislação, pode-se dizer que a cinza estudada apresenta valores significativos de cromo que podem vir a causar toxicidade, o que precisaria de um cuidado especial, caso esta fosse utilizada na agricultura. Já elementos como o chumbo, cádmio e zinco, apresentam valores relativamente baixos, de acordo com o limite da norma apresentada.

#### 4.3 PONTO ISOELÉTRICO

A média para todos os pH's do ponto isoelétrico estão apresentados na tabela 5:

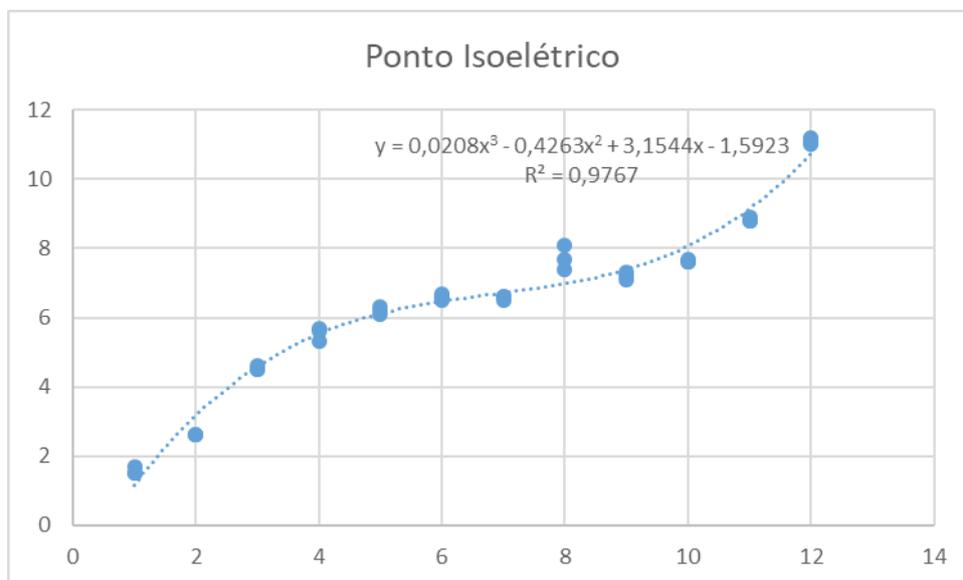
**Tabela 5** – Valores médios ponto isoelétrico

pH Inicial	pH Final
1	1,5
2	2,6
3	4,5
4	5,5
5	6,2
6	6,6
7	6,5
8	7,7
9	7,2
10	7,6
11	8,8
12	11,1

Fonte: Autora, 2019.

Ainda com os valores obtidos, pode-se gerar um gráfico e obter sua curva para a realização dos cálculos necessários, conforme o gráfico 1 abaixo.

**Gráfico 1 – Curva ponto isoelétrico**



Fonte: Autora, 2019.

Realizando os cálculos necessários, encontrou-se o valor do ponto isoelétrico, sendo este valor de 6,83. Neste ponto de pH, há uma mesma quantidade de cargas positivas e negativas no material.

#### 4.4 REMOÇÃO DE ZINCO

Observa-se na tabela 6 que até mesmo em uma concentração elevada de 1200 mg/kg, obteve-se uma remoção de 98%, significando que a eficiência do material utilizado é bastante elevada.

**Tabela 6** – Concentrações iniciais, concentrações finais e percentual de zinco removido, com leitura em espectrofotômetro de absorção atômica com sistema de atomização por chama ar-acetileno.

Concentração Inicial de Zinco mg/L	Concentração Final de Zinco mg/L	% de Zinco Removido %
0	0	0
300	20,29	93,23
600	21,72	96,37
900	22,64	97,48
1200	23,40	98,04

**Fonte:** Autora, 2019.

Neste caso, podem acontecer dois fenômenos, a adsorção e a remoção. Em pH acima de 6,0, ocorre uma precipitação da solução contendo zinco, formando um composto denominado de óxido de zinco ( $Zn(OH)_2$ ). Quando o material remove o zinco presente nos sítios de ligação mais o zinco em forma de precipitado, acontece o fenômeno de remoção. Em contrapartida, quando o material adsorve apenas o zinco presente nos sítios de ligação, é o fenômeno de adsorção (HUANG e HAO, 1989; KLEINÜBING, 2006; ÖREN e KAYA, 2006; KOCAOBA et al., 2007).

Realizando uma análise dos resultados obtidos, verifica-se que se trata de uma remoção de zinco, pois a solução inicial estava com um pH de 5,5, voltando à análise na tabela 5, em um pH 5,0, quando em contato com o material seu pH foi alterado para 6,2. Com isso, pode-se considerar que quando em contato com o material a solução de pH inicial 5,5 ficou com pH acima de 6,0, o que fez com que formassem-se precipitados de zinco.

Moreira, et.al (2012), fez uma adsorção com vermicomposto, para adsorver cobre, níquel e zinco, com concentrações iniciais em diferentes valores, em uma ordem crescente. E no estudo de Amin, Alazba e Shafiq (2017), que fez uma remoção com biochar de banana, para remover cobre e chumbo, com concentrações iniciais de 1000 mg/L.

Em ambos os estudos, os autores acima verificaram que conforme a quantidade de adsorvente era elevada, tanto a adsorção quanto a remoção, também se elevavam. Porém, não se mostrou tão eficaz, pois apresentaram um percentual entre 50% e 70% em ambos os casos.

Kieling, Moraes, Brehm (2009), realizaram uma remoção de cromo hexavalente com cinzas de casca de arroz. Neste estudo foi levado em consideração o pH, granulometria do adsorvente e tempo de contato, e tinha uma concentração inicial de 1000 mg/L. Os autores verificaram que a medida que pH ia diminuindo a remoção ia aumentando, sendo que em pH 1,0 a remoção foi de 80%. Verificou-se também que a medida que o tempo de contato ia aumentando a remoção também aumentava, tendo em 4 horas uma remoção maior. Entretanto, antes da moagem do material no tempo de 4 horas a remoção foi em média de 68%, já depois de moído, nesse mesmo tempo, o percentual aumentou para 84%.

Levando em consideração todos os resultados de todos os ensaios, os autores observaram que as taxas de remoção variaram de 25 a 84%, demonstrando que quando ajustados os parâmetros a potencialidade para remoção, pode-se obter valores melhores.

Chaves, et.al. (2009), utilizaram concentrações iniciais de 10, 50 e 100 mg/L, e observaram que em tempos de curto prazo em contato com o material as remoções já se mostram significativas, ficando entre 74 e 88%. Certificaram, também, que tendo uma agitação essa remoção melhora em até 20%, e que no pH 5,0 a remoção é máxima chegando a valores de até 99,25%.

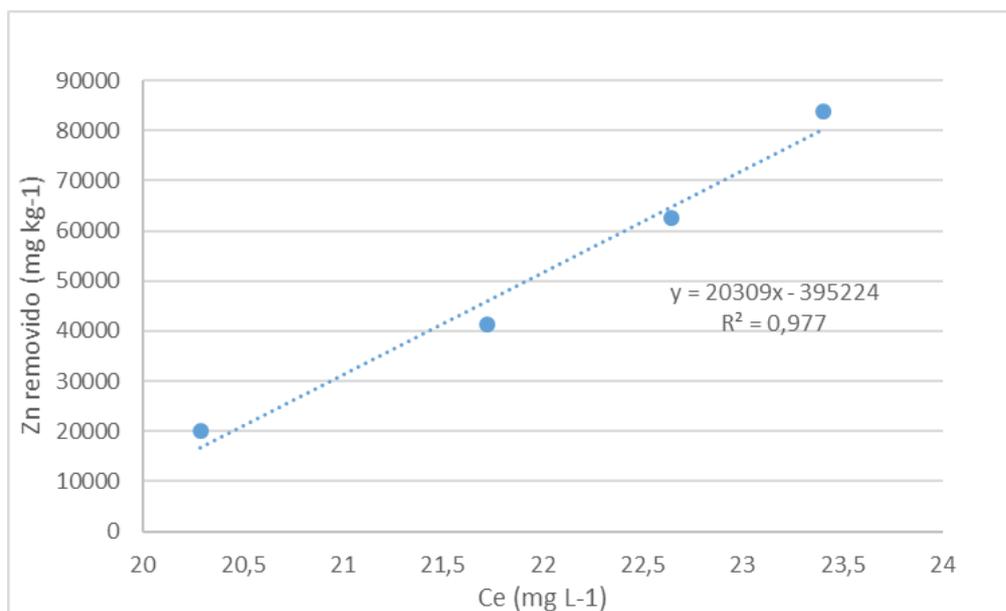
Ferreira, Finzer (2017) realizaram um estudo onde utilizaram cinzas de bagaço de cana-de-açúcar para adsorver íons de chumbo, em concentração inicial de 150mg/L. Com pH de 4,0, e diferentes quantidades da cinza, observou-se que na amostra que continha uma quantidade maior, o percentual de adsorção chegou a 99,43%

Fazendo uma comparação das literaturas com o experimento realizado, constata-se que a cinza de caldeira industrial se mostra mais eficaz que as citadas

acima, pois com a mesma quantidade de adsorvente, mesmo pH, mesmo tempo de contato e agitação, a remoção final do zinco, foi bem mais significativa, já que eu seu último ponto teve uma remoção de 98% (Tabela 6).

Ainda pode ser realizado um gráfico 2, a partir dos resultados obtidos:

**Gráfico 2** – Curva de remoção de zinco, utilizando cinza de caldeira industrial, com leitura em espectrofotômetro de absorção atômica com sistema de atomização por chama ar-acetileno.



Fonte: Autora, 2019.

Observando o gráfico 2, percebe-se que se trata de uma isoterma linear, pois segundo Moreira (2008), uma isoterma linear indica que a quantidade removida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para a remoção.

Logo, pode-se dizer que o potencial para remoção de zinco que essa cinza de caldeira industrial, é maior do que o explorado nesse experimento.

## 5. CONCLUSÃO

Tendo em vista o problema que os metais tóxicos trazem para o meio ambiente, buscar alternativas que tenham um baixo custo e um bom aproveitamento, torna-se de suma importância, sendo o caso dos biochars.

O desenvolvimento do presente estudo possibilitou a análise de uma cinza de caldeira industrial, como biochar, verificando assim, seu desempenho e sua eficácia. Encontrando, uma alternativa de remoção para zinco, e talvez para os demais metais tóxicos. E ainda uma forma dessa cinza de caldeira industrial ter algum destino e algum aproveitamento, podendo ser também uma outra forma de obtenção de lucro para a empresa.

Realizando os testes propostos, constatou-se o quão eficaz essa cinza de caldeira pode ser, tornando-a uma excelente alternativa para a remoção de zinco. Analisando sua estrutura, encontrada com a caracterização, notou-se que a mesma pode ser utilizada na agricultura, sendo que ainda necessita-se de um pouco mais de estudos. Ainda foi encontrado um ponto isoelétrico de 6,83, onde suas cargas se anulam, sendo este seu ponto de carga zero. Para remoção foi encontrado um percentual considerado alto de 98%, tendo em vista que as concentrações iniciais foram bem elevadas. Neste sentido, todos os objetivos propostos foram alcançados.

Para uma evolução da presente pesquisa, pode ser o estudo de verificação de que se para os demais metais pesados essa cinza irá se comportar da mesma maneira, tendo um percentual de remoção tão alto, como ocorreu com o metal zinco.

Pode ainda, ser continuado os estudos com o zinco. Aumentando as concentrações iniciais, para que possa ser calculado e reconhecido qual é sua capacidade de remoção máxima para este metal.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 9800. **Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário**. Rio de Janeiro, 1987.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10004. **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

ALMEIDA, et.al. Edna Almeida; Márcia Regina Assalin; Maria Aparecida Rosa; Nelson Duran. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. São Paulo, 2004.

ALTAFINI, Carlos Roberto. **Aspectos gerais relacionados às caldeiras**, 2012. Disponível em:  
<http://www.segurancaetrabalho.com.br/download/caldeiras-apostila.pdf>

ALVERINHO. Alverinho Dias. **Análise granulométrica**. 2004 01-18 p.

AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. **Removal of copper and lead using banana biochar in batch adsorption systems: isotherms and kinetic studies**. Arab J Sci Eng. Kingdom of Saudi Arabia, 2017. 12 p.

ARCHIBALD, F. S.; Valeanu, L.; Leichtle, G.; Guilbault, B.; *J. Water Qual. Res.* **1998**, 33, 347.

ARRUDA, M. A. Z., SANTELLI, R. E., (1997). **“Mecanização no Preparo de Amostras por Microondas: O Estado da Arte”**, Química Nova, vol. 20, nº 6, p. 638-643.

ATKISON, C. J. et al. **Potencial mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review**. *Plant and Soil*, Amsterdam, 2010.

BALCIOGLU, I. A.; Ötker, M.; *Chemosphere* **2003**, 50, 85.

BASU, etal. BASU, M.; PANDE, M.; BHADORIA, P. B. S.; MAHAPATRA, S. C. **Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review**. *Progress in Natural Science*, 2009.

**Basu, M.; Pande, M.;  
Bhadoria, P. B. S.; Natural  
Science 2009, 19, 1173**

BAZZO, Edson. **Geração de vapor**. 2. ed. Florianópolis: Ed. UFSC, 1995.

BOURKE, J.; Manley-Harris, M.; Fushimi, C.; Dowaki, K.; Nunoura, T.; Antal, M.J.Jr. (2007). **Do all carbonized charcoals have the same structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal**, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 46, pp. 5954-5970.

BRAND, Martha Andreia Brand. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência. 2010. 131 p.

BRIDGWATER, A. V., 2003. **Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass**". *Chemical Engineering Journal*, v. 91, n. 2-3, p. 87-102

BRITO; BARRICHELO. José Otávio Brito; Luiz Ernesto George Barrichelo. **Características do eucalipto como combustível: análise química imediata da madeira e da casca**. São Paulo, 1978. 63-70 p.

BROWN, R. Biochar production technology. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management: science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 127-148.

CHAVES, etal. Thiago Faheina Chaves; Zilvanir Fernandes de Queiroz; Diana Nara Ribeiro de Souza; José Hélio Saraiva Girão; Ensiانا de Almeida Rodrigues. **Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas**. Limoeiro do Norte, 2009.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 357**. 2005. 58-63 p.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 430**. 2011.

CRUZ; SOARES. Josilaine B. Fernandes Cruz; Henrique Freire Soares. **Uma revisão sobre o zinco**. São Paulo, 2011. Disponível em: <https://www.redalyc.org/html/260/26019329014/>

DEPARTMENT OF DEFENSE OF UNITED STATES OF AMERICA. Unified Facilities Criteria (UFC) 3-24013FN – **Industrial Water Treatment Operation And Maintenance**. Estados Unidos da América, 25 maio 2005. Disponível em: <[http://www.wbdg.org/ccb/DOD/UFC/ufc\\_3\\_240\\_13fn.pdf](http://www.wbdg.org/ccb/DOD/UFC/ufc_3_240_13fn.pdf)>

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005

DUFFUS, J.H. **Heavy metals - A meaningless term? Pure and Applied Chemistry**. v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2ª edição. Rio de Janeiro. 1997.

FARIA, M. A. de. **Irrigação por gotejamento e microaspersão. Curso de Pós-graduação "Lato Sensu" (especialização) a distância: Sistemas pressurizados de irrigação**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2000. 145 p.

FARRUGIA. Beatriz Farrugia. **Conheça como funciona o tratamento de efluentes**. Revista TAE, 2013. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/5801-noticias>>

FERREIRA; FINZER. Jade Ferreira; José Roberto Finzer. **Carvão ativado de bagaço da cana-de-açúcar: Adsorção de íons de chumbo**. Maringá, 2017.

FREIRE, R. S.; Kubota, L.T.; Duran, N.; *Environ. Technol.* **2001**, 22, 897.

GANDHI. Gandhi Giordano. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Rio de Janeiro.

GIMENES. Jacques Gimenes. **Análise de geração, recuperação e destinação de cinzas em caldeiras – o caso de uma indústria**. Curitiba, 2012.

GORGULHO. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino**. Química Nova, v. 29, n.6, 1226-1232, 2006.

GONÇALO, et.al. Gonçalo Rendeiro; Manoel Fernandes Martins Nogueira; Augusto César de Mendonça Brasil; Daniel Onofre de Almeida Cruz; Danielle Regina da Silva Guerra; Emanuel Negrão Macêdo; Jorge de Araújo Ichihara. **Combustão e gaseificação de biomassa sólida. Soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília, 2008.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 71.

HAMENLICK, C.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. **Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short, middle and long-term**. *Biomass and Bioenergy*, v. 28, 2005, p. 384-410.

HSEU, Z. Y.; *Bioresour. Technol.* **2004**, 95, 53.

HUANG, C.P.E.; HAO, O.J. **Removal of some heavy metals by mordenite**. *Environmental Technology Letters*, London, v. 10, p. 863-874, 1989

INSPCAL. Inspeção de Caldeiras e Vasos de Pressão. **Caldeira Aquatubular**. Rio de Janeiro, 2016. Disponível em : < <http://inspcal.blogspot.com/2016/05/caldeira-aquatubular.html>>

JALA; GOYAL. Jala, S.; Goyal, D. **Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production – a review**. *Bioresource Technology*, 2006.

JARA, E.R.P. **O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989. (Comunicação Técnica, 1797).

JENNE, E.A. Adsorption of metals by geomedia: Data analysis, models, controlling factors, and related issues. In: JENNE, E.A. (Ed.) Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications. San Diego: Academic Press, 1998, cap.1, p.1-73

JIMENEZ; CARVALHO. Ricardo Sarti Jimenez; Wagner Alves Carvalho. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares**. Campinas: Química Nova, 2004.

KIELING; MORAES; BREHM. Amanda Gonçalves Kieling; Carlos Alberto Mendes Moraes; Feliciane Andrade Brehm. **Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente**. São Leopoldo, 2009.

KLEINÜBING, S.J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006, 103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pósgraduação em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

KOAOBA, S., ORHAN, Y., AKYÜZ, T., “Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ion removal by use of natural zeolite”, Elsevier, v. 214, pp. 1-10, 2007.

KUNZ, A.; Mansilla, H.; Duran, N.; Environ. Technol. 2002, 23, 911.

LAGEMANN, V.; SALLES, M. **Inspeção de caldeiras**. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, São Paulo, Brasil. 2006.

LAL, R.. **Challenges and opportunities in soil organic matter research**, European Journal of Soil Science, vol. 60, 2009, pp. 158-169.

LEHMANN, J; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: na Introduction**. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed). **Biochar for environmental management: Science and technology**. London: Earthscan, 2009.

LEITE, Nilson Ribeiro; MILITÃO, Renato de Abreu. **Disciplina de fabricação e montagem de caldeiras e trocadores de calor**: tipos e aplicações de caldeiras. Escola Politécnica – Departamento Engenharia Mecânica. 2008. Disponível em: <[http://lcsime.files.wordpress.com/2012/09/caldeiras\\_prominp.pdf](http://lcsime.files.wordpress.com/2012/09/caldeiras_prominp.pdf)>.

LIMA; MERÇOM. Verônica Ferreira Lima e Fábio Merçom. **Metais Pesados no Ensino de Química**. 2011.

LOPES, et.al. Lopes, R. P.; Oliveira Filho, D.; Donzeles, S., M., L.; Ferreira, W. P. M. **Controles de combustão em fornalhas a lenha**. Minas Gerais, 2003.

LORA; et.al. Eduardo Silva Lora; Rubenildo Vieira Andrade; Juan Daniel Martinez Angel; Marco Antônio Haikal Leite; Mateus Henrique Rocha; Cristina Aparecida Vilas Bóas de Sales; Mônica Andrea Gualdrón Mendoza; Doris del Socorro Obando Coral. **Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis**. 2012.

MACÊDO. Lucélia Alves de Macêdo. **Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação**. Brasília, 2012.

McCALL KA, Huang C, Fierke CA. **Function and mechanism of zinc metalloenzymes**. J Nutr 2000; 130 Suppl:1437-46.

MAFRA; COZZOLINO. Denise Mafra; Sílvia Maria Franciscato Cozzolino. **Importância do zinco na nutrição humana**. Campinas, 2004. Disponível em: [www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S141552732004000100009&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S141552732004000100009&lng=pt&tlng=pt)

MARET, W. **The function of zinc metallothionein: a link between cellular zinc and redox state**. J Nutr 2000; 130 Suppl:1455-8.

MOHAMMADI, M., MOHAMED, A. R., NAJAFPOUR, G. D., YOUNESI, H. UZIR, M. H. Kinetic Studies on Fermentative Production of Biofuel from Synthesis Gas Using *Clostridium ljungdahlii*. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 8, 2014.

MORAIS; BROETTO. Alaine Patrícia da Silva Morais; Fernando Broetto. **Pré-hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar e sua caracterização físico-química**. Botucatu, vol 27. 2012. 01-12 p.

MOREIA, etal. Débora Moreira; José Rodrigues de Souza; Efraim Reis; Helder Gariglio; Cesar Reis. **Estudo da adsorção simultânea de cobre, níquel e zinco por vermicomposto utilizando planejamento fatorial**. Espírito Santo do Pinhal, 2012.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MORIMOTO. Murilo Guimarães Morimoto. **Avaliação do efeito do pH na adsorção de proteínas do leite em bagaço de cana-de-açúcar**. Uberlândia, 2019.

MUNASINGHE, P. C., KHANAL, S. K., PANDEY, A., LARROCHE, C., RICKE, S. C., DUSSAP, C.-G. GNANSOUNOU, E., Chapter 4 - **Biomass-derived Syngas Fermentation into Biofuels**, in Biofuels. 2011, Academic Press: Amsterdam. p. 79-98.

NAKAMURA Y.; SAWADA, T.; KOBAYASHI, F.; GODLIVING, M.; **Water Sci. Technol.** 1997, 35, 277.

NASCIMENTO, et.al. Ronaldo Ferreira do Nascimento; Ari Clecius Alves de Lima; Carla Bastos Vidal; Diego de Quadros Melo; Giselle Santiago Cabral Raulino. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, 2014.

NETO, et.al. José da Silva Cerqueira Neto, Andrea Vita Reis Mendonça, Josival Santos Souza, Bruno Melo da Matta, Lorena da Paz Oliveira. **Densidade Básica Da Madeira Para Quantificação De Biomassa Em Vegetação De Mata Atlântica**. Bahia, 2013.

NETO. Dr. Roberto Franco do Amaral Neto. **Efeitos dos metais pesados na saúde humana**. Campinas, 2015. Disponível em: <http://www.robertofrancodoamaral.com.br/blog/efeitos-dos-metais-pesados-na-saude-humana/>

NÓBREGA. Ísis Patrícia Cardoso Nóbrega. **Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: Sequestro de carbono no solo**. Lisboa, 2011.

NR 13. Norma Regulamentadora 13. **Caldeiras e vasos de pressão**. Portaria TEM 594. 2014. Disponível em : < <http://www.guiatrabalhista.com.br/legislacao/nr/nr13.htm>>

ÖREN, A.H.; KAYA, A. **Factores affecting adsorption characteristics of Zn<sup>+2</sup> on two natural zeolites**. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 131, p. 59-65; 2006.

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. **Química: na abordagem do cotidiano: volume 2: físicoquímica**. 4. ed. São Paulo: Moderna, 2006. 376p.

Puc do Rio. **Adsorção**. Rio de Janeiro, 2010. 16 p.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM)**. Catalysis Laboratory, University of Illinois at Chicago. 2004.

RICHARDSON, Roberto Jarry. **Pesquisa social: métodos e técnicas**. São Paulo: Atlas, 1989.

RODRIGUES. Thiago Oliveira Rodrigues. **Efeitos da Torrefação no Condicionamento de Biomassa para Fins Energéticos**. Brasília, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANDRINI. Wilian Costa Sandrini. **Alterações químicas e microbiológicas do solo decorrentes da adição de cinza de casca de arroz**. Pelotas, 2010.

SANTOS. Juarez Fontana dos Santos. **Relatório Técnico 25 – Perfil do Minério de Zinco**. Minério de Minas e Energia – MME. 2010.

SAREV, Allan Sven; MARTINELLI JUNIOR, Luiz Carlos. **Características e tratamento da água para geradores de vapor**. Cadernos Unijuí, Série Tecnologia Mecânica, n. 7, 1998

SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, 462, 59.

TOGAWA. Victor Togawa. **Caldeiras – Classificação geral**. Togawa Engenharia, 2017. Disponível em: < <https://togawaengenharia.com.br/blog/caldeiras-classificacao-geral/>>

UNESP. Tabela Periódica Unesp. **Zinco**. São Paulo, 2013. Disponível em: [https://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ\\_tabela/030\\_zinco.html](https://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_tabela/030_zinco.html)

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – Method 3050-SW - 846**, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>.

UREN, N.C. **Forms, reactions and availability of nickel in soils**. *Advances in Agronomy*, New York, v. 48, p. 141-203, 1992.

USP. Universidade de São Paulo. **Adsorção de Solução**. São Paulo, 2009. Disponível em: <http://www2.iq.usp.br/docente/hvlinner/adsorcao.pdf>

VALLS, M. e LORENZO, V. **Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for remediation of heavy metal pollution**. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 26, p. 327-338, 2002. Disponível em: <<https://academic.oup.com/femsre/article/26/4/327/683963>>

VASKE. Nei Ricardo Vaske. **Estudo Preliminar da Viabilidade do Aproveitamento da Cinza proveniente de Filtro Multiciclone pela Combustão de Lenha de Eucalipto em Caldeira Fumotubular como Adição ao Concreto**. Porto Alegre, 2012.

ZARPELON; AZZOLINI. Willian Zarpelon; José Carlos Azzolini. **Caldeiras de alta pressão: caracterização e avaliação da qualidade do tratamento das águas de abastecimento**. Joaçaba, 2015.

## APÊNDICE

Preparo das soluções utilizadas:

*NaCl 0,1 M*

Pesar 8,766g de NaCl, e diluir em água deionizada e completar com 1500 mL de água deionizada.

*NaOH 0,1 M*

Pesar 6,0g de NaOH, e diluir em água deionizada e completar com 1500 mL de água deionizada.

*HCl 0,1 M*

Medir 12,6 mL de HCl concentrado e diluir em 1500 mL com água deionizada.

*Solução com concentração inicial de zinco de 300 mg/kg*

Pesar 1,96g de ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O e diluir em água deionizada, e completar com 1500 mL de água deionizada.

*Solução com concentração inicial de zinco de 600 mg/kg*

Pesar 3,93g de ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O e diluir em água deionizada, e completar com 1500 mL de água deionizada.

*Solução com concentração inicial de zinco de 900 mg/kg*

Pesar 5,88g de ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O e diluir em água deionizada, e completar com 1500 mL de água deionizada.

*Solução com concentração inicial de zinco de 1200 mg/kg*

Pesar 7,84 de ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O e diluir em água deionizada, e completar com 1500 mL de água deionizada.

## ANEXOS

**Tabela 2** - Efluentes líquidos industriais - Parâmetros básicos

<b>PARÂMETROS</b>	<b>UNIDADE DE MEDIDA</b>	<b>VALOR LIMITE</b>
<i>pH</i>	-	6 à 10
<i>Temperatura</i>	°C	40
<i>Sólidos sedimentáveis</i>	mL/L	20
<i>Óleos e graxas</i>	mg/L	100
<i>Regime de lançamento</i>	L/S	1,5 vazão média horária
<i>Arsênio Total</i>	mg/L	1,5
<i>Cádmio Total</i>	mg/L	0,1
<i>Chumbo Total</i>	mg/L	1,5
<i>Cianeto</i>	mg/L	0,2
<i>Cobre Total</i>	mg/L	1,5
<i>Cromo hexavalente</i>	mg/L	0,5
<i>Cromo total</i>	mg/L	5,0
<i>Surfactantes (MBAS)</i>	mg/L	5,0
<i>Estanho Total</i>	mg/L	4,0
<i>Fenol</i>	mg/L	5,0
<i>Ferro solúvel (Fe<sup>2+</sup>)</i>	mg/L	15,0
<i>Fluoreto</i>	mg/L	10,0
<i>Mercúrio Total</i>	mg/L	0,01
<i>Níquel Total</i>	mg/L	2,0
<i>Prata Total</i>	mg/L	1,5
<i>Selênio Total</i>	mg/L	1,5
<i>Sulfato</i>	mg/L	1000
<i>Sulfeto</i>	mg/L	1
<b><i>Zinco Total</i></b>	<b>mg/L</b>	<b>5,0</b>

Fonte: ABNT – NBR 9800/1987

**Tabela 3** – Comparação entre os processos de fisio e quimiosorção.

<b><i>Fisiosorção</i></b>	<b><i>Quimiosorção</i></b>
<i>Forças de Van der Waals</i>	Forças comparáveis a ligações químicas
<i>Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol</i>	Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol
<i>A espécie adsorvida conserva sua natureza</i>	A espécie adsorvida sofre uma transformação e origina-se uma espécie diferente
<i>A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente</i>	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
<i>Especificidade baixa</i>	Especificidade elevada
<i>Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato</i>	Adsorção pode acontecer a temperaturas elevadas
<i>Energia de ativação baixa</i>	Energia de ativação elevada
<i>Adsorção pode acontecer em multicamadas</i>	Adsorção somente em monocamadas

**Fonte:** Puc do Rio, 2010.