

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

AMALIA GELINSKI GOMES

**DETERMINAÇÃO DOS METAIS Al, Cu, Cd, Pb, Zn e Cr, EM LODO RESIDUAL
PROVENIENTE DE EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA DE EMBALAGEM DE
PAPEL RECICLADO NO INTERIOR DO PARANÁ**

**LONDRINA
2019**

AMALIA GELINSKI GOMES

**DETERMINAÇÃO DOS METAIS Al, Cu, Cd, Pb, Zn e Cr, EM LODO RESIDUAL
PROVENIENTE DE EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA DE EMBALAGEM DE
PAPEL RECICLADO NO INTERIOR DO PARANÁ**

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado à disciplina de TCC 2 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de licenciada em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Alessandra Stevanato

Co-orientador: Prof. Dr. Janksyn Bertozzi

LONDRINA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

AMALIA GELINSKI GOMES

DETERMINAÇÃO DOS METAIS Al, Cu, Cd, Pb, Zn e Cr, EM LODO RESIDUAL PROVENIENTE DE EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA DE EMBALAGEM DE PAPEL RECICLADO NO INTERIOR DO PARANÁ

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 13 de dezembro de 2019, como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Cristiana da Silva
Departamento de Química, UFGD – Dourados/MS

Profa. Dra. Délia do Carmo Vieira
Departamento de Engenharia de Materiais, UTFPR – Londrina/PR

Prof. Dr. Janksyn Bertozzi
Co-orientador
Departamento de Química, UTFPR – Londrina/PR

Profa. Dra. Alessandra Stevanato
Orientadora
Departamento de Química, UTFPR – Londrina/PR

RESUMO

GOMES, Amalia Gelinski. **DETERMINAÇÃO DOS METAIS Al, Cu, Cd, Pb, Zn e Cr, EM LODO RESIDUAL PROVENIENTE DE EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA DE EMBALAGEM DE PAPEL RECICLADO NO INTERIOR DO PARANÁ - PR.** 2019. 72 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR. Londrina, Paraná.

O Brasil se destaca como um dos maiores produtores de papel e celulose do mundo. A matéria prima utilizada advém de fibras celulósicas obtidas à partir de árvores como o pinus e o eucalipto. Após o processo de fabricação, o papel se insere no comércio e depois de seu consumo é descartado muitas vezes em aterros sanitários, lixões, caso este papel não volte para o processo industrial. Uma alternativa para que esse material não disposto em aterros sanitários/lixões é a reciclagem. É importante ressaltar que quase todos tipos de papeis podem ser reciclados (papeis ondulados, papeis brancos, *kraft*, entre outros), e são chamados de aparas (cada papel tem um tipo de classificação). Há um setor industrial que utiliza o papel como matéria prima reciclada e este seguimento industrial retira do meio ambiente toneladas de papeis que virariam resíduo (lixo) e os transformam em outros produtos, principalmente para serem utilizados na fabricação de embalagens. As indústrias de papel reciclado gastam menos energia, água e produtos químicos se comparada com as indústrias de papel e celulose, porém, ainda geram alguns resíduos, sendo um deles o lodo residual resultante da etapa do tratamento final da ETE (estação de tratamento de efluentes). Esse resíduo pode conter diversos tipos de íons metálicos bioacumulativos, que em excesso pode contaminar solo, água resultando muitas vezes no desequilíbrio de diversos ecossistemas, intoxicar seres vivos, etc. Devido a importância de se conhecer a concentração desses metais, o presente trabalho buscou desenvolver uma metodologia aplicável para determinação de alguns íons metálicos que podem estar presentes no lodo residual da ETE de uma indústria de papel reciclado no interior do Paraná. Os resultados obtidos foram significativos, ficando dentro do esperado.

Palavras-chave: papel reciclado, resíduos, metais, ETE, lodo residual.

ABSTRACT

DETERMINATION OF METALS Al, Cu, Cd, Pb, Zn and Cr, IN RESIDUAL SLUDGE FROM EFFLUENTS FROM A RECYCLED PAPER PACKAGING INDUSTRY INSIDE PARANÁ. 2019. 72 p. Course Completion work (Degree in Chemistry). Federal Technological University of Paraná - UTFPR. Londrina, Paraná.

Brazil stands out as one of the largest pulp and paper producers in the world. The raw material used comes from cellulosic fibers obtained from trees such as pine and eucalyptus. After the manufacturing process, the paper is placed in commerce and after its consumption is often discarded in landfills, dumps, if this paper does not return to the industrial process. An alternative for this material not disposed in landfills / dumps is recycling. Importantly, almost all types of paper can be recycled (corrugated papers, white papers, kraft, among others), and are called shavings (each paper has a sort of classification). There is an industrial sector that uses paper as a recycled raw material and this industrial follow-up removes tons of papers that would become waste (garbage) from the environment and turn them into other products, mainly to be used in packaging manufacturing. The recycled paper industries use less energy, water and chemicals compared to the pulp and paper industries, but still generate some waste, one of them being the residual sludge resulting from the final treatment stage of the wastewater treatment plant).

This residue may contain several types of bioaccumulative metal ions, which in excess can contaminate soil, water often resulting in the imbalance of various ecosystems, intoxicating living beings, etc. Due to the importance of knowing the concentration of these metals, the present work sought to develop an applicable methodology for the determination of some metal that may be present in the ETE residual sludge of a recycled paper industry in the interior of Paraná. The results obtained were significant, staying within the limits established by legislation.

Keywords: recycled paper, waste, metals, ETE, residual sludge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Plantação de Pinus.....	8
Figura 2. Plantação de Eucalipto.....	9
Figura 3. Distribuição da área de plantio de pinus no Brasil, separado por estado em 2016.....	11
Figura 4. Distribuição da área de plantio de eucalipto no Brasil, separado por estado em 2016.....	11
Figura 5. Distribuição da produção de papeis por regiões do Brasil.....	13
Figura 6. Porte das empresas nos segmentos de celulose e papel do Paraná....	14
Figura 7. Aparas de papel ondulado em fardos.....	17
Figura 8. Aparas de papel soltas.....	17
Figura 9. Fluxograma das etapas do papel antes de chegar na indústria.....	19
Figura 10. Fluxograma do processo de fabricação do papel.....	21
Figura 11. Esquema de funcionamento de um espectrômetro de absorção atômica com chama.....	34
Figura 12. Esquema de funcionamento do Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-VIS)	35
Figura 13. Representação do leito de secagem da indústria de papel reciclado e seus respectivos pontos de coleta do lodo residual.....	38
Figura 14. Representação da digestão via úmida incompleta de uma das amostras representando a formação sedimentada e de coloração turva após o termino do processo de abertura de amostras.....	43
Figura 15. Digestão de uma das amostras de estudo.....	44
Figura 16. Material sólido remanescente do processo de digestão ácida.....	45
Figura 17. Espectro de absorção na região do infravermelho (cm^{-1}) do material sedimentado após o procedimento de digestão ácida das amostras de lodo residual oriundos do tratamento de efluentes de uma indústria de embalagem de papel reciclado no interior do Paraná.....	46
Figura 18. Curvas de calibração obtidas por espectrofotometria de absorção atômica em chama, nas seguintes faixas de concentração: cobre (0,25 a 300 mg L ⁻¹);	

cádmio (0,1 a 4,0 mg L ⁻¹); zinco(0,25 a 3,0 mg L ⁻¹); chumbo (0,25 a 14,0 mg L ⁻¹) e crômio (0,25 a 7,5 mg L ⁻¹).....	47
Figura 19. Preparo das soluções das amostras após a filtração da digestão ácida.....	47
Figura 20. Curvas de calibração obtidas por espectrofotometria de absorção atômica em chama, nas seguintes faixas de concentração: cobre (0,25 a 300 mg L ⁻¹); cádmio (0,1 a 4,0 mg L ⁻¹); zinco(0,25 a 3,0 mg L ⁻¹); chumbo (0,25 a 14,0 mg L ⁻¹) e crômio (0,25 a 7,5 mg L ⁻¹).....	49
Figura 21. Amostras preparadas pelo método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R.....	52
Figura 22. Curva de calibração de alumínio na faixa de 60 a 300 µg L ⁻¹ determinado por espectrofotometria de absorção no UV-VIS em 535 nm utilizando o método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais produtores mundiais de celulose, de acordo com dados de 2016.....	9
Tabela 2. Principais produtores mundiais de papel no ano de 2016.....	10
Tabela 3. Consumo aparente de celulose no Brasil (mil/ton)	12
Tabela 4. Produção brasileira e consumo aparente de papel (mil/t)	13
Tabela 5. Taxa de Reciclagem Mundial de Papel.....	16
Tabela 6. Limites de concentração de Alumínio em determinados meios.....	24
Tabela 7. Limites de concentração de Cádmiio em determinados meios.....	25
Tabela 8. Limites de concentração de Crômio em determinados meios.....	26
Tabela 9. Limites de concentração de Chumbo em determinados meios.....	28
Tabela 10. Limites de concentração de Cobre em determinados meios.....	29
Tabela 11. Limites de concentração de Zinco em determinados meios.....	30
Tabela 12. Quantidade de lodo descartado de janeiro a outubro de 2018 em uma indústria de embalagem de papel reciclado no interior do Paraná.....	31
Tabela 13. Intervalos de detecção no infravermelho nas regiões do NIR, MIR e FIR.....	36
Tabela 14. Condições para determinação de Cu, Cd, Zn, Pb e Cr, para as análises em espectrofotometria de absorção atômica.....	40
Tabela 15. Massas das amostras antes e após a calcinação à 1200 °C em forno tipo mufla. Amostras A retiradas na superfície e amostras B 8 cm abaixo da superfície.....	44
Tabela 16. Resultados obtidos em ($\mu\text{g kg}^{-1}$) na determinação de cobre (Cu), cádmio (Cd), zinco (Zn), chumbo (Pb) e crômio (Cr), em lodo oriundo de uma fábrica de embalagens de papel reciclado no Paraná, por espectrofotometria de absorção atômica. Os pontos A1 a A5 foram coletados na superfície dos 5 pontos do leito de secagem; os pontos B1 a B5 referem-se a coleta nos mesmos 5 pontos da baia em uma profundidade de 8 cm da superfície.....	50
Tabela 17. Concentração de alumínio em (g Kg^{-1}) de lodo residual, obtido pelo método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R. Os pontos A1 a A5 foram coletados na superfície dos 5 pontos da baia; os pontos B1 a B5 referem-se a coleta nos mesmos 5 pontos da baia em uma profundidade de 8 cm da superfície.	

Resultados (g/kg) obtidos na determinação de Alumínio (Al) em lodo oriundo de uma fábrica de embalagens de papel reciclado no Paraná.....**53**

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	4
2. OBJETIVOS	6
2.1. OBJETIVO GERAL	6
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3. JUSTIFICATIVA	7
4. REFERENCIAL TEÓRICO	8
4.1. Setor produtivo da indústria de papel e celulose – MUNDIAL	8
4.2. Setor produtivo da indústria de papel e celulose - BRASIL	10
4.3. Setor produtivo da indústria de papel e celulose – PARANÁ	13
4.4. Setor produtivo da indústria de papel reciclado – MUNDIAL	14
4.5. Setor produtivo da indústria de Indústria de papel reciclado – BRASIL	16
4.6. Setor produtivo da indústria de papel reciclado - PARANÁ	18
4.7. Processo de fabricação na indústria de papel reciclado	18
4.8. Geração de Resíduos	21
4.9. Efeitos dos íons metálicos no ser humano e no meio ambiente	23
4.9.1. Alumínio (Al)	23
4.9.2. Cádmio (Cd)	24
4.9.3. Crômio (Cr)	25
4.9.4. Chumbo (Pb)	27
4.9.5. Cobre (Cu)	28
4.9.6. Zinco (Zn)	29
4.10. Destinação e tratamento do lodo residual	30
4.11. Digestão das amostras	32
4.12. Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama	33
4.13. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta Visível (UV/VIS)	34
4.14. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	35
4.15. Método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R	36

5. PARTE EXPERIMENTAL.....	38
5.1. Coleta das amostras.....	38
5.2. Preparo das amostras.....	38
5.3. Digestão das amostras.....	38
5.3.1. Digestão por via úmida.....	38
5.3.2.. Calcinação à 1200°C.....	39
5.4. Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama.....	39
5.5 Método Colorimétrico Eriocromo de Cianina R.....	41
5.6. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta Visível (UV/VIS).....	41
5.7. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	42
6. RESULTADOS e DISCUSSÕES -----	43
6.1. Digestão via úmida.....	43
6.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	45
6.3. Quantificação de metais Cu, Cd, Zn, Pb e Cr por espectrometria de absorção atômica com chama.....	48
6.4. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta Visível (UV/VIS).....	51
7. CONCLUSÕES -----	54
PERSPECTIVAS.....	55
REFERÊNCIAS -----	56

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por meios de produções sustentáveis fez com que as indústrias no Brasil começassem a repensar as formas como desenvolvem e fabricam seus produtos. Mas não é apenas isso, o desenvolvimento de um produto e sua fabricação, independentemente do tipo, gera resíduos.

No final da década de 1960 aumentou a preocupação com o meio ambiente e definidos os limites do sistema ecológico, a sociedade, governos e empresários começaram a demonstrar sua preocupação com os limites do meio ambiente. Gobbi e Brito (2005) destacam que os debates em torno dessa questão ganharam expressão e legitimidade social a ponto de se tornar objeto de reflexão, que passaram a repensar suas práticas de produção e a formular políticas de gestão ambiental.

Entre diversos tipos de indústria, a de papel reciclado tem menor impacto na extração de fibras florestais naturais porque utiliza material reciclado. Segundo a revista eletrônica *Celulose Online* (2018), em 2017, o índice de recuperação de papel foi recorde, com 66,2%, o que equivale a 5 milhões de toneladas que retornam ao processo produtivo.

No entanto, ainda assim a indústria de papel reciclado utiliza-se de fontes energéticas, produtos químicos e água, resultando na produção de resíduos sólidos (como o lodo, que é proveniente de processo químico e biológico da estação de tratamento de efluentes (ETE)).

Antes de chegar na estação de tratamento, a água residual que dará origem a esse lodo já recebeu vários tipos de produtos durante o processo de fabricação do papel, e um desses produtos é o policloreto de alumínio (PAC), um agente de retenção ou um floculante, na formação do papel.

Sem os cuidados adequados, esse lodo se torna um grande fator contaminante. As ETE's possuem o papel de tratar os resíduos industriais para que a poluição gerada seja reduzida ao máximo. Os resíduos do processo de fabricação são tratados em etapas físico-químicas e biológicas, porém o lodo gerado da junção destes dois processos ainda possui contaminantes.

Para um descarte adequado desses resíduos, sem ser o aterro sanitário, é

necessária uma análise laboratorial para a determinação da concentração de alguns metais no lodo residual, inicialmente.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

- Determinar a concentração de metais como alumínio, cobre, cádmio, chumbo, cromo e zinco, no lodo residual proveniente do tratamento de efluentes de uma indústria de embalagem de papel reciclado no interior do Paraná.

2.2. Específicos

- Determinar a concentração dos elementos metálicos como: Cu, Cr, Cd, Pb e Zn, em amostras de lodo residual por espectrofotometria de absorção atômica (AA);
- Determinar a concentração de Al pela técnica colorimétrica de Eriocromo de Cianina R por espectrofotometria do ultravioleta-visível (UV-VIS) em amostras de lodo residual.

3. JUSTIFICATIVA

De acordo com dados fornecidos pela Associação Brasileira de Celulose e Papel (IBÁ, 2017), o Brasil é referência internacional em reciclagem de papel, por suas práticas sustentáveis, e está entre os principais produtores mundiais de celulose e papel.

O processo de reciclagem consiste no aproveitamento das fibras celulósicas do papel usado e sua incorporação na fabricação de novos papeis, por um processo similar ao da obtenção de papel a partir de fibras virgens, que a principal diferença está na depuração de aparas, sendo este, um aspecto relevante, pois resulta em benefícios tanto para as empresas quanto para a coletividade (FIALHO, 1996).

No entanto, mesmo havendo uma filosofia sustentável, segundo BALBINOT Jr. et al. (2006), as indústrias que fabricam papel reciclado ainda assim, geram elevadas quantidades de resíduos, representados pelos lodos de estações de tratamento de efluentes.

O lodo (resíduo sólido) gerado no processo de tratamento de efluentes de fábricas de papeis reciclados podem possuir concentrações variáveis de alguns componentes, por exemplo, metais como o cádmio (Cd), crômio (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb), zinco (Zn) e alumínio (Al) (MARCO, 2011).

A destinação final de lodos das estações de tratamentos de efluentes se torna um fator de preocupação, pois esse lodo pode conter substâncias contaminantes sendo prejudicial ao meio ambiente.

De forma geral, torna-se interessante o estudo de processos que reduzam o volume de resíduos a serem dispostos no ambiente, bem como o estudo de alternativas que visem o seu tratamento como por exemplo a retirada desses metais do lodo residual, reduzindo consideravelmente seus efeitos no meio ambiente.

O presente trabalho teve como objetivo estudar e propor metodologias de análise para identificar e quantificar alguns íons metálicos que podem estar presentes no lodo gerado em uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de papel reciclado no Paraná.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. Setor produtivo da indústria de papel e celulose – MUNDIAL

Segundo OSÓRIO (2007), o comércio mundial de produtos de origem florestal movimenta anualmente cerca de 100 bilhões de dólares. Esta geração de lucros ocorre devido à receita gerada, aos elevados investimentos e ao impacto que esse setor tem sobre os outros diversos setores econômicos (GEDF - CD/FIEP-2016).

Um dos segmentos industriais oriundos de matéria prima florestal é a indústria de papel e celulose. As espécies mais utilizadas para a obtenção de matéria prima são: o Pinus (*Pinus sp.*) e o Eucalipto (*Eucalyptus sp.*). Estas espécies são responsáveis pela celulose de fibra longa e curta, fator predominante para a fabricação de determinados papeis e produtos à base de celulose (CAMPOS, 2011).

A celulose de fibra longa é obtida à partir do Pinus (Figura 1), tem aplicação nos papeis que precisam de uma resistência maior, como é o caso do papel usado na fabricação de embalagens, papel jornal e também no papel cartão. A celulose de fibra curta é produzida de árvores principalmente de eucaliptos (Figura 2), é geralmente mais adequada para fabricar papeis de impressão e escrita, papel de seda e é parte da composição do papelão de embalagem (LEVY, 2018).

Figura 1. Plantação de Pinus.



Fonte: Blog Resina de Pinus, 2017.

Figura 2. Plantação de Eucalipto.

Fonte: Sindicato Rural de Bela Vista, 2011.

Segundo o Ministério de Minas e Energia - MME (2018), a indústria de celulose utiliza de instalações industriais com grande capacidade de produção que por sua vez possuem um alto investimento em desenvolvimento tecnológico e área mais concentrada e intensa de recursos florestais plantados.

Em escala mundial, dez países são considerados os maiores produtores de celulose (Tabela 1), juntos detêm cerca de 82% da produção mundial.

Tabela 1. Principais produtores mundiais de celulose, de acordo com dados de 2016.

Produção	
Países	Milhões (ton)
1º EUA	48,5
2º Brasil	18,8
3º Canadá	17,0
4º China	16,8
5º Suécia	11,1
6º Finlândia	10,3
7º Japão	8,7
8º Rússia	8,0
9º Indonésia	6,8
10º Chile	5,1

Fonte: Ibá, 2017.

A indústria de papel se diferencia da indústria de celulose porque possui uma demanda regional menos concentrada, um número maior de consumidores e produtores, e ainda tem uma maior diferenciação de ofertas de tipos de produtos em comparação ao mercado de celulose. Visto que a matéria prima principal do papel é a celulose, o preço dos produtos tende acompanhar o preço de sua matéria prima (FIEPR, 2016). Na Tabela 2 estão alguns países detêm as maiores produções de papel.

Tabela 2. Principais produtores mundiais de papel no ano de 2016.

Produção	
País	Milhões (ton)
China	111,2
EUA	72,4
Japão	26,2
Alemanha	22,6
Índia	15,0
Coréia do Sul	11,6
Canadá	10,6
Brasil	10,3
Finlândia	10,3
Indonésia	10,2

Fonte: Iba 2017.

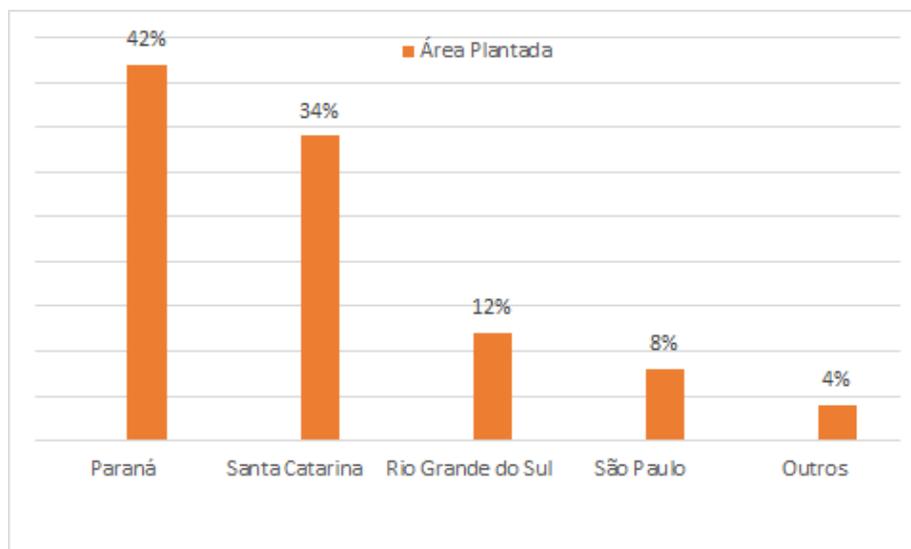
Visto que o Brasil se destaca na produção de papel e celulose, a seguir será feita uma breve abordagem sobre este setor produtivo.

4.2. Setor produtivo da indústria de papel e celulose - BRASIL

O Brasil é um país altamente eficiente na produção de celulose e papel. Isso ocorre porque suas condições climáticas favorecem os plantios florestais de espécies utilizadas na obtenção de fibras longas e curtas. O cultivo de florestas de pinus e eucaliptos pelo setor de papel e celulose no Brasil são considerados os mais produtivos do mundo (MARCO, 2011).

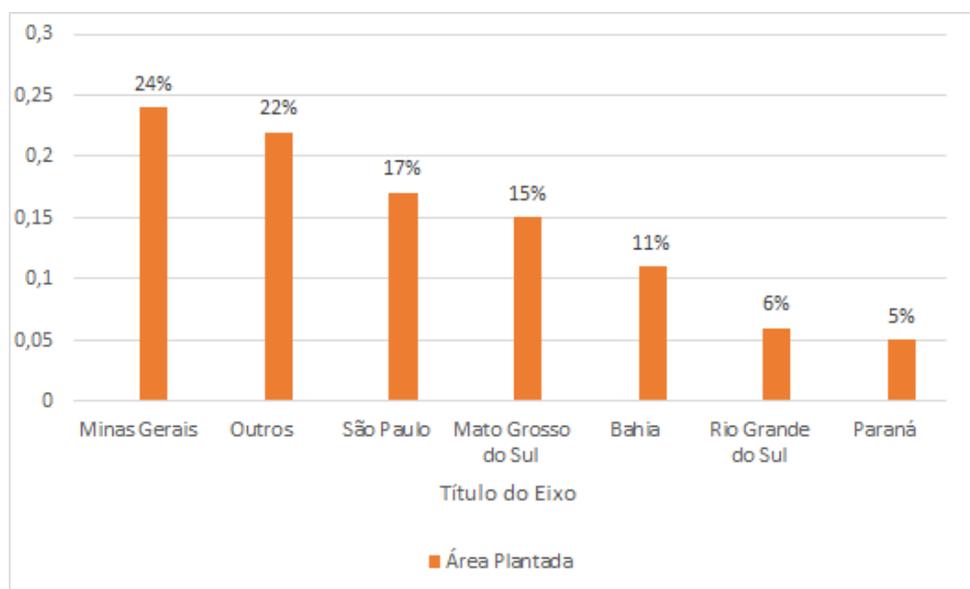
As Figuras 3 e 4, ilustram a distribuição de áreas plantadas de pinus e eucaliptos no Brasil em 2016.

Figura 3. Distribuição da área de plantio de pinus no Brasil, separado por estado em 2016.



Fonte: Adaptado de Ibá, 2017.

Figura 4. Distribuição da área de plantio de eucalipto no Brasil, separado por estado em 2016.



Fonte: adaptado de Ibá, 2017.

Essa eficiência também é resultado de um longo histórico de investimento em pesquisa e desenvolvimento florestal, realizado tanto pelas principais empresas do setor, quanto por órgãos de pesquisas (BNDES, 2016).

A produção brasileira de celulose tem se voltado principalmente para a exportação, com isso, o Brasil se destaca como o maior produtor de celulose de fibra curta para mercado (BNDES, 2016).

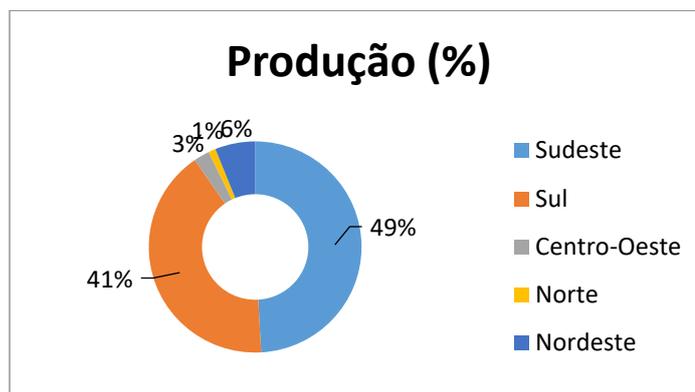
Na Tabela 3 é possível observar como foi a produção, importação, exportação e consumo aparente de celulose de 2005 a 2016.

Tabela 3. Consumo aparente de celulose no Brasil (mil/ton).

Ano	Consumo (mil/ton)			Consumo Aparente
	Produção	Importação	Exportação	
2005	10352	310	5441	5221
2006	11180	326	6161	5345
2007	11998	292	6484	5906
2008	12697	325	7040	5982
2009	13315	359	8229	5445
2010	14164	412	8375	6201
2011	13992	392	8478	5906
2012	13977	411	8513	5897
2013	15129	430	9430	6129
2014	16465	416	10614	6249
2015	17370	407	11528	5228
2016	18773	356	12901	6228

Fonte: Guia ABCTP, 2017/2018 apud Ibá, 2016.

A Tabela 4 mostra a relação de produção, exportação, importação, consumo aparente e consumo *per capita* em relação ao papel (todos os tipos de papeis) de 2005 a 2016 no Brasil e na Figura 5 está ilustrada a distribuição da produção de papeis por regiões do Brasil.

Figura 5. Distribuição da produção de papéis por regiões do Brasil.

Fonte: Adaptado MARCO, 2011 apud BRACELPA, 2010.

Tabela 4. Produção brasileira e consumo aparente de papel (mil/t).

Ano	Consumo (mil/ton)			Consumo Aparente	Consumo Per Capita (Kg/hab)
	Produção	Importação	Exportação		
2005	8835	7328	770	2039	39
2006	8558	7702	967	1990	41
2007	8807	8099	1097	2006	44
2008	9065	8755	1328	1982	46
2009	9329	8505	1085	2008	44
2010	9602	9406	1502	2074	49
2011	9882	9562	1455	2052	50
2012	10260	9781	1396	1875	50
2013	10444	9852	1274	1866	49
2014	10397	9813	1262	1846	48
2015	10357	9165	866	757	45
2016	10335	8920	688	2103	43

Fonte: Guia ABCTP, 2017/2018 Bracelpa/Ibá, 2016.

4.3. Setor produtivo da indústria de papel e celulose – PARANÁ

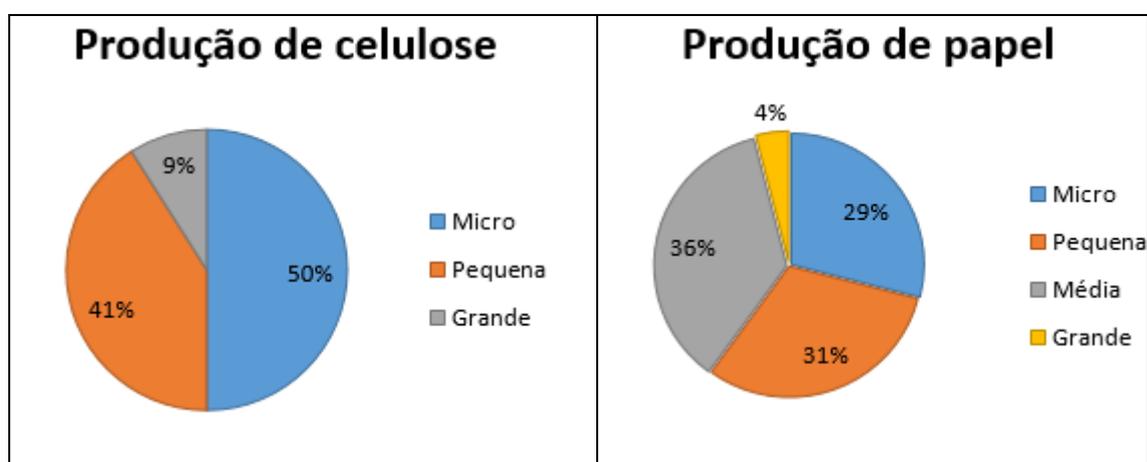
O setor de celulose e papel no Paraná ocupa posições de destaque em áreas plantadas de pinus. Em relação à produção de celulose e papel o estado responde por 6,4% e 20,8% da produção nacional, respectivamente. O porte das empresas

do setor de celulose é, em sua maioria (91%) de micro e pequeno porte, enquanto as grandes empresas representam apenas 9% do total (FIEPR, 2016).

Já para as indústrias de papeis, 60% das empresas são de micro e pequeno porte, e 40% da produção advém de indústrias de médio e grande portes (FIEPR, 2016).

A Figura 6, representa a distribuição das empresas de celulose e papel no estado do Paraná.

Figura 6. Porte das empresas nos segmentos de celulose e papel do Paraná.



Fonte: Adaptado de GEDF-CD/FIEP (2016).

Segundo a revista SINPACEL (2016), em 2016 no Paraná, foram exportados no primeiro semestre do ano, 113 mil toneladas de celulose (1,7%) das exportações brasileiras e 280 mil toneladas de papel (27%) do total exportado pelo Brasil.

O estado do Paraná possui grande potencial de produção de papel e celulose. No quesito papel, o estado junto com Santa Catarina e o Rio Grande do Sul, detém 41,3% da produção brasileira (MARCO, 2011).

4.4. Setor produtivo da indústria de papel reciclado – MUNDIAL

Com o passar dos anos foi possível notar um crescente aumento pela preocupação ambiental. Na maioria dos sistemas produtivos que geram grande carga poluidora, é possível observar a busca por melhorias de processos de fabricação e geração de resíduos com o objetivo de melhorar essa carga poluidora

no meio ambiente, isso se deve ao aumento de escassez de matéria prima (SANTOS et al, 2010).

Alguns países são rígidos em seus sistemas de preservação dos recursos naturais, fazendo com que empresas, indústrias de pequeno, médio e grande portes se responsabilizem pela carga poluidora gerada e tomem atitudes para melhorar esses processos (GONELLA et al, 2015).

Segundo SANTOS et al (2010), atualmente fala-se muito a respeito de responsabilidade social, sustentabilidade, por isso as empresas buscam aumentar a responsabilidade no que se refere ao meio ambiente, aos seus colaboradores e a sociedade em que está inserida.

Alguns países reciclam mais de 70% do papel utilizado (Tabela 5), isso se deve às políticas públicas adotadas de incentivo a esta atividade.

Entre os papeis que são usados no processo de reciclagem, o maior destaque é para as caixas de papelão ondulado, isso ocorre devido a sua funcionalidade no mercado, pois elas atuam como embalagem de transporte para a quase todos os tipos de mercadorias, este tipo de matéria prima também é chamado de *aparas* (RECICLOTECA, 2015).

Segundo FARIAS (2013), os papeis corrugados podem ser 100% recicláveis e biodegradáveis, pois são provenientes de fontes renováveis, isso garante uma grande parcela das indústrias que utilizam de matéria prima que será reciclada, alta sustentabilidade, atendendo às exigências da sociedade contemporânea por papeis e embalagens sustentáveis.

Tabela 5. Taxa de Reciclagem Mundial de Papel.

PAÍS	TAXA DE RECUPERAÇÃO
1º CORÉIA DO SUL	91,6%
2º ALEMANHA	84,8%
3º JAPÃO	79,3%
4º REINO UNIDO	78,7%
5º ESPANHA	73,8%
6º ESTADOS UNIDOS	63,6%
7º ITÁLIA	62,8%
8º INDONÉSIA	53,4%
9º FINLÂNDIA	48,9%
10º MÉXICO	48,8%
11º ARGENTINA	45,8%
12º BRASIL	45,5%
13º CHINA	40,0%
14º RÚSSIA	36,4%
15º ÍNDIA	25,9%

Fonte: GONELLA, 2015.

4.5. Setor produtivo da indústria de papel reciclado – BRASIL

A atividade de reciclagem de papel no Brasil teve seu início há mais de 100 anos. Este ramo de trabalho se baseia em pontos de natureza essencialmente econômicos, porém, esse viés permite a contribuição para a preservação e conservação do meio ambiente e para a solução da questão da destinação dos resíduos sólidos (lixo) (GALLON, SALAMONI, BEUREN (2006) apud BRACELPA, 1998).

No Brasil, segundo o Compromisso Empresarial com a Reciclagem (CEMPRE, 2018), a reciclagem é tradicional no setor papelero. A matéria prima que abastece as indústrias é feita por uma grande rede de aparistas (pessoas que trabalham com a reciclagem somente de papel marrom/papelão), cooperativas e

outros fornecedores de papel pós-consumo que fazem a triagem, a classificação e depois o enfardamento do material ou a venda do mesmo, em aparas soltas (Figuras 7 e 8). A cadeia produtiva que envolve a atividade de reciclagem, gera empregos e renda, movimentando a economia e possui uma vertente de sustentabilidade envolvida no processo de reciclagem.

Figura 7. Aparas de papel ondulado em fardos.



Fonte: Reciclagem Modelo – Papelão, 2018.

Figura 8. Aparas de papel soltas.



Fonte: METALPAPEL, 2018.

Segundo GALLON, SALAMONI e BEUREN (2006), em 1997, 61,6% dos papéis recuperados no Brasil eram de “papel ondulado”. A revista *Celulose Online*, em sua publicação de 29 de maio de 2018, destaca que em 2017, o índice de

recuperação de papel foi recorde, com 66,2%, o que equivale a 5 milhões de toneladas que retornam ao processo produtivo.

4.6. Setor produtivo da indústria de papel reciclado - PARANÁ

O Paraná está entre um dos maiores consumidores de aparas do Brasil. Visto que o ramo da reciclagem poderia ser ainda maior com políticas públicas de incentivo do governo, iniciativas empresariais, maior organização dos trabalhadores que recolhem os materiais e novas atitudes do consumidor (CEMPRE, 2018).

Na região de Londrina, existem muitas cooperativas e empresas familiares que separam o papel e depois vendem para empresas, indústrias que trabalham com essa matéria prima. Conforme o crescimento da conscientização e de incentivos no sistema de reciclagem de papel, o consumo de aparas pode aumentar significativamente no estado (CATA AÇÃO, 2012).

4.7. Processo de fabricação na indústria de papel reciclado

Segundo GALLON, SALAMONI e BEUREN (2006), o setor de papel e celulose é responsável por altos níveis de poluição. Este setor é dependente de 100% de fibras florestais naturais e recicladas, ou seja, possui grande extração vegetal de eucalipto e pinheiro. Exige uso intensivo de energia; poluindo o ar, a água e o solo, como por exemplo, o uso de agrotóxicos e adubos durante o plantio e o uso de produtos químicos utilizados na produção de papel e celulose, sendo grande produtora de resíduo sólido.

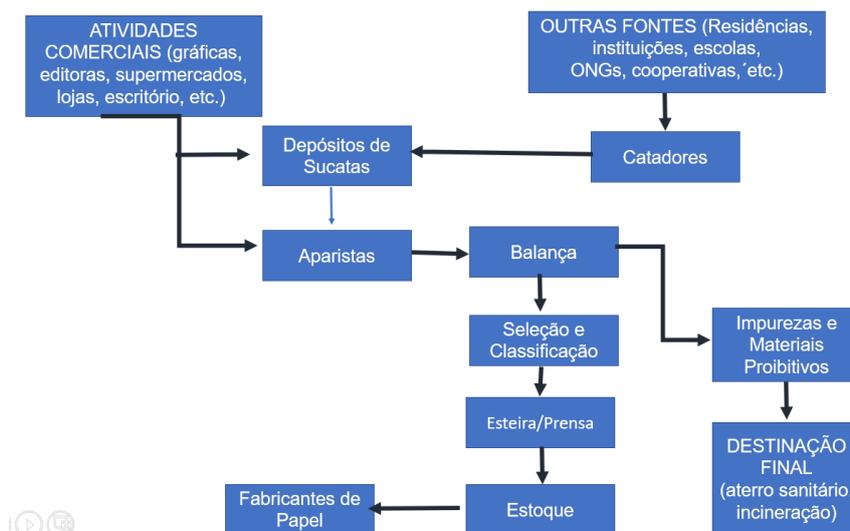
Diferentemente da indústria de papel comum e celulose, a indústria de papel reciclado tem menor impacto na extração de fibras florestais naturais porque utiliza material reciclado (aparas), produtos químicos em menor escala e tem um consumo menor de água e energia (FARIAS, 2013).

Segundo o Portal Resíduo Sólido, em sua publicação de 10 de agosto de 2013, menciona que há uma estimativa de que na fabricação de aproximadamente 1 tonelada de papeis corrugados são necessárias, aproximadamente 2 toneladas de madeira, ou seja, a utilização de 15 árvores. Utilizando de 44 a 100 mil litros de

água e de 5 a 7,6 mil KW de energia. Já no processo de reciclagem, o volume de água utilizado cai para 2 mil litros e o consumo de energia para 2,5 mil KW.

A indústria de celulose e papel é um dos setores industriais mais amplos no mundo. O papel apresenta a vantagem de poder ser reciclado diversas vezes reduzindo a quantidade de perdas. O processo de fabricação da primeira operação do processo de reciclagem começa na classificação do papel recuperado, que geralmente é realizada nas cooperativas de aparas das cidades. A separação das aparas por tipo e qualidade de material evita que o papel que será usado seja enviado para reciclagem com certos contaminantes, dificultando sua reciclagem (ALEXANDRE, 2012). A Figura 10 representa as etapas que o papel a ser reciclado passa antes de chegar a indústria como matéria prima.

Figura 9. Fluxograma das etapas do papel antes de chegar a indústria.



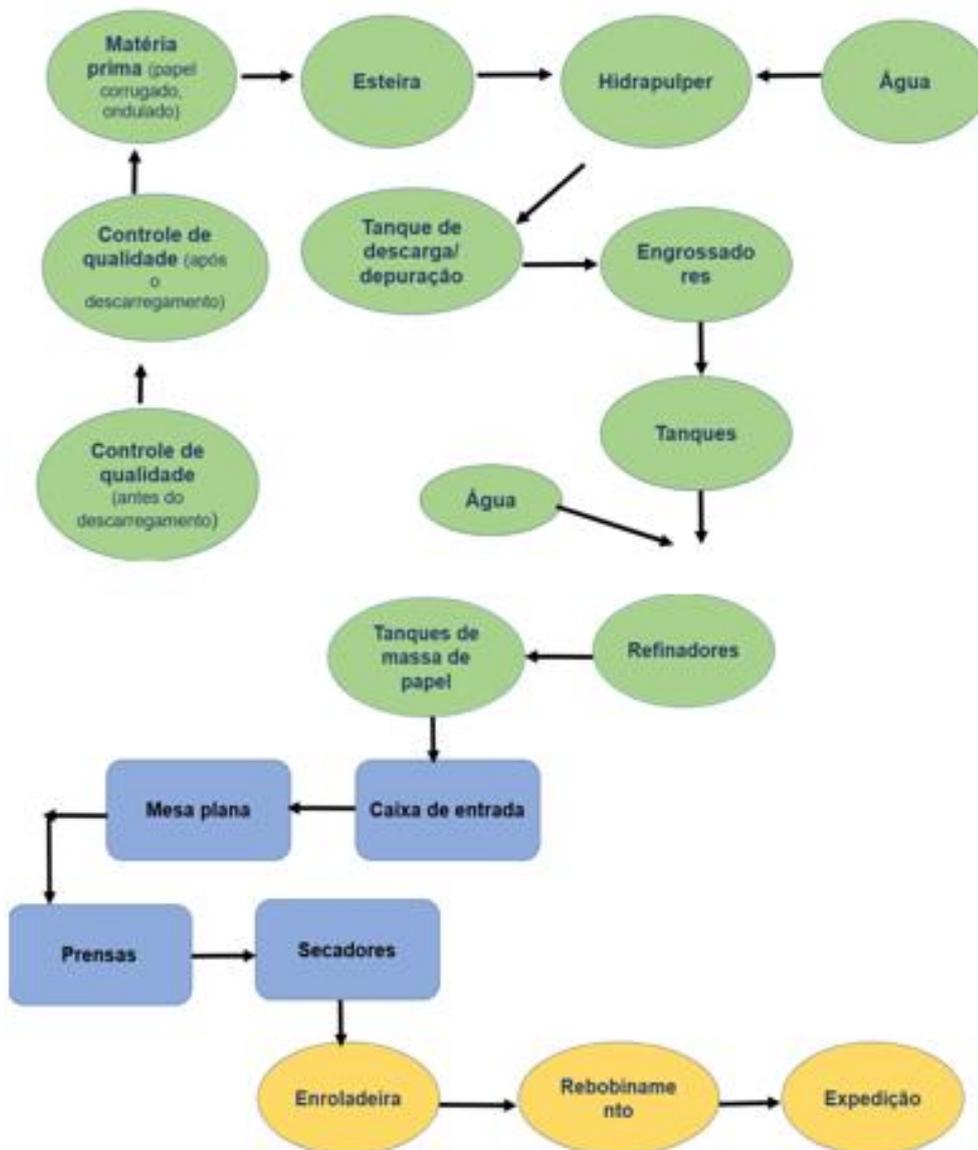
Fonte: Adaptado FARIAS, 2013 apud ANAP, 2013.

Após a aquisição da matéria prima pela fábrica, o papel segue para as seguintes etapas de transformação (Figura 11):

- 1. Hidrapulper:** a matéria prima é colocada numa esteira que a leva para o Hidrapulper, onde é feita a desagregação do papel, separando as fibras celulósicas que serão utilizadas no processo e retirando impurezas (pedras, areia, arames, etc.) (GALLON; SALOMINI; BEUREN, 2008).

2. **Tanque de descarga e depuração:** o processo de separação das fibras e impurezas se inicia no hidrapulper seguindo para o tanque de descarga e depuração (GALLON; SALAMONI; BEUREN, 2008).
3. **Engrossadores:** nesta etapa a consistência do papel está relativamente alta, sofre adição de água para baixar a consistência, seguindo para os tanques, onde é extraída por meio de bombas para os refinadores (GALLON; SALAMONI; BEUREN, 2008).
4. **Refinadores:** a massa recebe aditivos químicos para a formação do papel, sendo os principais aditivos o policloreto de alumínio (PAC) e amido de mandioca. Ao sair dos refinadores, a massa continuará recebendo alguns produtos químicos, como detergentes que fazem a limpeza microbiológica do papel (GALLON; SALAMONI; BEUREN, 2008).
5. **Caixa de entrada e mesa formadora:** após a limpeza e desinfecção, a massa segue para a caixa de entrada da máquina de papel e depois para a mesa formadora, chamada de mesa plana, nesta etapa o vácuo irá retirar a umidade excedente (GALLON; SALAMONI; BEUREN, 2008).
6. **Prensa:** a gramatura será ajustada de acordo com o tipo de papel que se quer fabricar (GALLON; SALAMONI; BEUREN, 2008).
7. **Rolos secadores:** o papel formado irá passar pelos rolos secadores até chegar na enroladeira, formando o rolo de papel. Deste rolo serão retiradas amostras para o controle de qualidade que depois seguem para a rebobinadeira para cortar e rebobinar o papel (GALLON; SALAMONI; BEUREN, 2008).

Figura 10. Fluxograma do processo de fabricação do papel.



Fonte: Adaptado de GALLON; SALAMONI; BEUREN, 2008.

Após as etapas de fabricação do papel reciclado, são gerados resíduos líquidos e sólidos, que podem conter diversas substâncias contaminantes.

4.8. Geração de Resíduos

A Norma Brasileira (NBR) 10.004 de classificação de resíduos segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004) classifica os resíduos em três classes: sólidos, líquidos e gasosos.

A classificação desses resíduos baseia-se na presença de algumas substâncias que são consideradas perigosas para os seres vivos, contaminantes para água, ar e solo e para a vida no planeta (SISINNO, 2003).

Em 02 de agosto de 2010, foi sancionada pelo Congresso Nacional e o então presidente do Brasil, a Lei Federal 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que dispõe entre outras coisas seus princípios, objetivos e instrumentos.

Em seu Art. 3º Inciso XVI, resíduo sólido é todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, seja industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviço e de varrição, cuja destinação final se procede, se propõe a proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos, cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face a melhor tecnologia disponível.

A indústria de papel (seja papel virgem, reciclado, celulose, etc.), assim como outras indústrias, geram entre outros resíduos, o lodo, resíduo sólido proveniente de tratamentos primário e secundário. Nas indústrias de papel e celulose, cerca de 0,05% de lodo é gerado para cada tonelada de papel produzido. Enquanto que nas indústrias de reciclagem de papel, esta geração pode variar de 20 a 40%, dependendo do tipo de matéria-prima utilizada (PELISSER, 2017 apud GOTTUMUKKALA et al., 2015).

Considerando a alta taxa de geração de resíduos na fabricação de papel reciclado e a falta de aplicabilidade, este lodo acaba sendo em sua grande maioria, disposto em aterros industriais sanitários (PELISSER, 2017 apud PIVNENKO; ERIKSSON; ASTRUP, 2015).

O lodo gerado no processo de tratamento de efluentes industriais, pode possuir concentrações consideráveis de alguns componentes, como por exemplo, metais pesados. O fato de um elemento ser classificado como metal pesado não significa que o mesmo seja realmente tóxico. Alguns deles como Fe, Mn, Cu, Zn e Ni são nutrientes de seres humanos e de plantas. (MARCO, 2011).

Mesmo em baixas concentrações, os metais são suficientes para inibir a atuação de microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica.

4.9. Efeitos dos íons metálicos no ser humano e no meio ambiente

4.9.1. Alumínio (Al)

O alumínio (Al) é um metal comum no meio ambiente e um dos mais abundantes da crosta terrestre e ele pode ser liberado no meio ambiente através de vários processos (Tabela 6), como por exemplo a erosão do solo, erupções vulcânicas e por ações antropogênicas (alimentos contaminados por Al, água e alimentos industrializados que possuem o Al como conservante e/ou corante) (FERREIRA et al, 2008).

Esse metal está na natureza em sua forma oxidada (Al^{3+}), por isso ele é encontrado combinado com outros elementos como os hidróxidos, silicatos, sulfatos e fosfatos. Para se tornar solúvel, esse elemento precisa estar entre pH 6,0 e 8,0. O aumento das concentrações de Al nas águas superficiais tem como consequências a perda de numerosas espécies de peixes, invertebrados e perda de plâncton, diminuindo a diversidade de espécies presentes nas massas de água em questão (ROSALINO, 2011).

O ser humano encontra-se exposto diariamente ao Al e a contaminação pode ocorrer via respiratória, digestiva e tópica causando doenças graves como: mentais como o (Alzheimer), renais, distúrbios no sistema músculo esquelético, hematológico, etc (LIMA et al, 2001).

A Portaria nº 2.914, de dezembro de 2011, é referente ao padrão de potabilidade da água para consumo humano é que revogou a Portaria do Ministério da Saúde (MS) de nº 518/2004 que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano.

A Resolução do CONAMA 396/2008 é referente as diretrizes ambientais para o enquadramento, prevenção e controle da poluição das águas subterrâneas.

Já a Resolução 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água superficiais e seus enquadramentos, bem como dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Tabela 6. Limites de concentração de alumínio em determinados meios.

Meio	Concentração	Referência
Água potável	0,2 mg/L	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	0,2mg/L (Consumo Humano) 5 mg/L (Dessedentação de animais') 5 mg/L (Irrigação) 0,2 mg/L (Recreação)	CONAMA 396/2008
Águas doces	0,1 mg/L (Classe I) 0,2 mg/L (Classe II)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	1,5 mg/L (classe 1 e 2)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,1 mg/L (classe 1 e 2)	CONAMA 357/2005
Efluentes industriais	0,1 mg/L	CONAMA 357/2005

Fonte: Cetesb 2017 apud CONAMA (2005 e 2008) e Ministério da Saúde (2011).

4.9.2. Cádmio (Cd)

Segundo Mainier e Fernandes (2014), o cádmio é um metal de transição, cinza claro, que apresenta ser dúctil e mole à temperatura ambiente e pode ser definido como um metal pesado (metais pesados são elementos que possuem número atômico maior que 20 e peso específico maior que 5 g/cm³).

O cádmio é um metal quimicamente semelhante ao zinco, ocorrendo naturalmente com esse metal e o chumbo nos minérios a base de sulfetos, logo, concentrações elevadas de cádmio podem ser encontradas no ar, água e solos próximos às fontes industriais de emissão, principalmente nas minerações de metais não-ferrosos e indústria de refino de metais (MARINHA, 2011).

A exposição excessiva e ao cádmio apresenta-se como um risco a saúde, uma vez que pode provocar disfunção tubular renal e doença obstrutiva crônica, distúrbios no metabolismo ósseo do cálcio podem ocasionar o aparecimento de osteoporose e osteomalácia, principalmente entre mulheres pós-menopausa, etc. (MARINHA, 2011).

A água potável pode ser contaminada por alguns tipos de sais e complexos de cádmio, visto que esses podem ser solúveis apresentando mobilidade significativa na água e as formas não solúveis apresentam pouca mobilidade e a

contaminação da água pode ocorrer devido a presença do metal como impureza no zinco de tubulações galvanizadas, soldas e acessórios metálicos (CETESB 2017). Ainda segundo a CETESB (2017), o cádmio pode se adsorver em argila ou material orgânico, conseqüentemente entrando na cadeia alimentar e quando maior a acidez maior a disponibilidade no meio ambiente. A Tabela 7 apresenta alguns níveis de concentrações de Cd em diversos meios.

Tabela 7. Limites de concentração de cádmio em determinados meios.

Meio	Concentração	Referência
Solo	1,3 mg/kg (Prevenção) 3 mg/kg (Agrícola) 8 mg/kg (Residencial) 20 mg/kg (Industrial)	CONAMA 420/2009
Água potável	0,005 mg/L	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	5 µg/L (Consumo Humano) 50 µg/L (Dessedentação de animais) 10 µg/L (Irrigação) 5 µg/L (Recreação)	CONAMA 396/2008
Águas doces	0,001 mg/L (Classe I e II) 0,01 mg/L (Classe III)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,005 mg/L (classe I) 0,04 mg/L (classe II)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,005 mg/L (classe I) 0,04 mg/L (classe II)	CONAMA 357/2005
Efluentes industriais	0,2 mg/L	CONAMA 430/2011

Fonte: Cetesb 2017 apud CONAMA, 2005 e 2008 e Ministério da Saúde, 2011; CONAMA, 2011.

4.9.3. Crômio (Cr)

O crômio é um metal acinzentado muito resistente à corrosão e pode ser encontrado nas formas bi, tri e hexavalente, respectivamente (as formas tri e hexavalente são mais estáveis e aparecem na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos e sais básicos) (CETESB, 2012).

Na natureza esse metal pode ser encontrado em rochas, animais, solos, poeiras e gases vulcânicos, e através de atividades antropogênicas (como o processo de cromação de diversos materiais) e ocorre principalmente na forma de cromita, FeCr_2O_4 (SILVA, 2007).

Tabela 8. Limites de concentração de cromo em determinados meios.

Meio	Concentração	Referência
Solo Cromo Total	75 mg/kg (Prevenção) 150 mg/kg (Agrícola) 300 mg/kg* (Residencial) 400 mg/kg (Industrial)	CONAMA 420/2009
Crômio Hexavalente	75 mg/kg (Prevenção) 150 mg/kg (Agrícola) 300 mg/kg* (Residencial) 400 mg/kg (Industrial)	CONAMA 420/2009
Água potável	0,05 mg/L	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	50 µg/L (Consumo Humano) 1000 µg/L (Dessedentação de animais) 100 µg/L (Irrigação) 50 µg/L (Recreação)	CONAMA 396/2008
Águas doces	0,05 mg/L (Classe I e II) 0,05 mg/L (Classe III)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,05 mg/L (classe I) 1,1 mg/L (classe II)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,005 mg/L (classe I) 1,1 mg/L (classe II)	CONAMA 357/2005
Efluentes	1,0 mg/L (Crômio trivalente) 0,1 mg/L (Crômio hexavalente)	CONAMA 430/2011

Fonte: Cetesb 2017 apud CONAMA, 2005 e 2008 e Ministério da Saúde, 2011; CONAMA, 2011.

Os compostos de cromo produzem efeitos cutâneos (são caracterizados por irritação no dorso das mãos e dos dedos), nasais (apresentam um quadro irritativo

inflamatório, supuração, etc.), bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos (RUPPENTHAL, 2013 apud BOETCHER, 2008).

Ainda segundo Ruppenthal (2013), a principal via de absorção de compostos de cromo é pulmonar (no estado metálico, hexavalente e trivalente), onde as partículas desse metal são sugadas na forma de vapores, névoas, poeiras, etc. A Tabela 8 apresenta alguns níveis de concentrações de Cr em diversos meios.

4.9.4. Chumbo (Pb)

O Chumbo encontra-se em abundância na crosta terrestre, principalmente na forma de galena (PbS), que é um minério que possui cerca de 86% de Pb em sua composição e em temperatura ambiente (estado sólido) possui uma coloração cinza/azulada, com baixo ponto de fusão (327,4 °C) sendo um mau condutor de eletricidade (CETESB, 2012). Este elemento pode apresentar uma concentração média no solo de 10 a 20 mg/kg, cerca de 0,0005 µg/m³ de ar na atmosfera e em águas superficiais a concentração natural do metal é em torno de 0,02 µg/L (SCHIFER, JUNIOR e MONTANO apud SCHVARTSMAN, 1985 E WHO, 1995) (Tabela 9).

O chumbo é um elemento tóxico, não-essencial, que se acumula no organismo e afeta quase todos os órgãos e sistemas do organismo, inibindo ou “reproduzindo” a ação do cálcio, interagindo com diversas proteínas (MOREIRA e MOREIRA, 2004). A contaminação pode ocorrer através da inalação de fumaças e poeiras, ingestão e na forma orgânica do metal que pode ser absorvido na forma cutânea e os efeitos podem ser diversos, como a neurotoxicidade, distúrbios hematológicos, renais, hipertensão arterial, carcinogenicidade, possível aumento no número abortos, má formação, etc (CETESB, 2012). Como o chumbo é um metal pesado e possui um potencial de bioacumulação, assim como outros metais pesados, este metal pode contaminar grandes áreas, causando sérios problemas, como a poluição e desequilíbrio ao meio ambiente, afetando diretamente a fauna e a flora da região, se faz necessária uma legislação ambiental, como instrumento que norteie as regras de atividades lesivas em face à proteção (PANTALEÃO e CHAZIN, 2012).

Tabela 9. Limites de concentração de chumbo em determinados meios.

Meio	Concentração	Referência
Solo	72 mg/kg (Prevenção) 180 mg/kg (Agrícola) 300 mg/kg* (Residencial) 900 mg/kg (Industrial)	CONAMA 420/2009
Água potável	0,01 mg/L	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	10 µg/L (Consumo Humano) 100 µg/L (Dessedentação de animais) 5000 µg/L (Irrigação) 50 µg/L (Recreação)	CONAMA 396/2008
Águas doces	0,01 mg/L (Classe I e II) 0,033 mg/L (Classe III)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,01 mg/L (classe I) 0,21mg/L (classe II)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,01 mg/L (classe I) 0,21 mg/L (classe II)	CONAMA 357/2005
Efluentes	0,5 mg/L	CONAMA 430/2011

Fonte: Cetesb 2017 apud CONAMA, 2005 e 2008 e Ministério da Saúde, 2011; CONAMA, 2011.

4.9.5. Cobre (Cu)

O cobre é um metal de transição, com elevada condutividade elétrica e térmica. O cobre é um elemento essencial para os animais e plantas, mas que pode ser tóxico, sob certas condições (SHISEI et al, 2010). Na natureza, pode ser encontrado principalmente nos minerais como a calcocita, calcopirita, malaquita e na constituição da turquesa, um mineral conhecido por sua rara beleza (RODRIGUES, SILVA E GUERRA, 2012).

Este metal é um considerado também um micronutriente, e pode ser encontrado em quantidades variáveis na maioria dos alimentos assim como contaminante natural da água (Tabela 10). Sendo que uma das principais vias de contaminação no ser humano é por via oral, através da alimentação e absorvido no estômago e no intestino delgado. A doença mais conhecida pelo excesso de cobre

é a doença de Wilson também chamada de degeneração hepatocelular, trata-se de um defeito genético autossômico recessivo (cromossomo 13) do transporte de cobre (BARCELOS, 2008).

Tabela 10. Limites de concentração de cobre em determinados meios.

Meio	Concentração	Referência
Solo	60 mg/kg (Prevenção) 200 mg/kg (Agrícola) 400 mg/kg (Residencial) 600 mg/kg (Industrial)	CONAMA 420/2009
Água potável	2 mg/L	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	2000 µg/L (Consumo Humano) 500 µg/L (Dessedentação de animais') 200 µg/L (Irrigação) 1000 µg/L (Recreação)	CONAMA 396/2008
Águas doce	0,009 mg/L (Classe I e II) 0,013 mg/L (Classe III)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,005 mg/L (classe I) 7,8 mg/L (classe II)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,005 mg/L (classe I) 7,8 mg/L (classe II)	CONAMA 357/2005
Efluentes industriais	1,0 mg/L	CONAMA 430/2011

Fonte: Cetesb 2017 apud CONAMA, 2005 e 2008 e Ministério da Saúde, 2011; CONAMA, 2011.

4.9.6. Zinco (Zn)

O zinco é um metal branco-azulado brilhante estável ao ar seco de fórmula molecular Zn, massa molecular 65,38 e número CAS (Chemical Abstract Service) 7440-66-6 e é considerado um dos elementos mais comuns encontrados na Terra, podendo ser encontrado no ar, solo, água e alimentos como resultado de processos naturais e antropogênicos (AZEVEDO e CHAZIN, 2003).

De acordo com a *Ficha de Informação Toxicológica* criada pela CETESB (2012), o zinco é um elemento necessário para o organismo em pequenas quantidades, mas a exposição em altas doses pode ser prejudicial e pode ocorrer

a exposição a esse metal pode ser por vias inalatória (poeiras ou fumos) e oral (Tabela 11). Os sintomas pela via inalatória são: desconforto pulmonar, febre, calafrios e gastroenterite. E os sintomas causados por via oral (em altas doses) são: cólicas estomacais, náuseas e vômitos. No meio ambiente, a exposição em excesso desse metal pode causar desequilíbrio em diversos ecossistemas, pode acometer recursos hídricos, solo e ar.

Tabela 11. Limites de concentração de zinco em determinados meios.

Meio	Concentração	Referência
Solo	300 mg/kg (Prevenção) 450 mg/kg (Agrícola) 1000 mg/kg (Residencial) 2000 mg/kg (Industrial)	CONAMA 420/2009
Água potável	5 mg/L	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	5000 µg/L (Consumo Humano) 24000 µg/L (Dessedentação de animais') 2000 µg/L (Irrigação) 5000 µg/L (Recreação)	CONAMA 396/2008
Águas doces	0,18 mg/L (Classe I e II) 5 mg/L (Classe III)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,09 mg/L (classe I) 0,12 mg/L (classe II)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,09 mg/L (classe I) 0,12 mg/L (classe II)	CONAMA 357/2005
Efluentes industriais	5 mg/L	CONAMA 430/2011

Fonte: Cetesb 2017 apud CONAMA, 2005 e 2008 e Ministério da Saúde, 2011; CONAMA, 2011.

4.10. Destinação e tratamento do lodo residual

O lodo produzido em uma ETE corresponde a cerca de 1 a 2% do volume do efluente tratado, entretanto o tratamento e a disposição final desse resíduo representa de 30 a 50% do custo operacional da estação (PEREIRA e GARCIA, 2017 apud SANEPAR, 1999).

A destinação final de lodos das estações de tratamentos de efluentes acaba se tornando um potencial contaminante, pois este lodo é o resultado de um processo químico e biológico da estação de tratamento (PEREIRA; GARCIA, 2017).

As próximas etapas envolvem características químicas e biológicas, como a dosagem de nitrato e fosfato, com o intuito de manter a vida microbiana nos tanques de aeração. O efluente final do tratamento segue para os leitos de secagem. Para que o mesmo ganhe consistência é feita uma dosagem com um polímero de característica aniônica, levando em média dois dias para a secagem completa do lodo residual (dados fornecidos pela indústria de papel reciclado em estudo), e por fim é feito o descarte desse resíduo em aterro sanitário.

A Tabela 12 mostra a quantidade de lodo descartado e direcionado, de janeiro até outubro de 2018, para o aterro sanitário (dados fornecidos pela indústria).

Tabela 12. Quantidade de lodo descartado de janeiro a outubro de 2018, em uma indústria de embalagem de papel reciclado no interior do Paraná.

Mês	Quantidade (kg)
Janeiro	56700
Fevereiro	70960
Março	71940
Abril	69040
Junho	69460
Julho	101132
Agosto	81160
Setembro	66660
Outubro	63500

Fonte: Dados fornecidos pela indústria de embalagem de papel reciclado.

A identificação e quantificação de espécies metálicas em amostras de lodo residual, pode ser feita utilizando diversas técnicas de análise, dentre elas, está a espectrofotometria de absorção atômica (AA) e a espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-vis).

Em amostras de lodo residual, para a caracterização dos metais se faz necessário um tratamento prévio das amostras, como o procedimento de abertura de amostras, realizadas através do processo de digestão.

4.11. Digestão de amostras

A primeira etapa de uma análise química é o tratamento que a amostra em estudo deve ser submetida. Os procedimentos que envolvem esse tratamento dependem da natureza da amostra, dos analitos a serem determinados e sua concentração, do método de análise e da precisão e exatidão desejadas. Sendo essa etapa umas das mais críticas, pois em geral é onde se cometem mais erros e também os maiores gastos de tempo, energia e dinheiro (MESQUITA, 2014)

A digestão de amostras deve apresentar simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de reagentes, permitir a dissolução de grande número de amostras a fim de produzir resultados exatos e repetitivos. Existem vários tipos de digestão de amostras, entre elas, as mais utilizadas são (KIRA, 2002):

Digestão via seca: esse método consiste em destruir a matéria orgânica por via seca por meio da calcinação utilizando um forno mufla. Esse tipo de tratamento é aplicável à maioria dos alimentos e metais, exceto metais voláteis como o mercúrio, arsênio e selênio (KIRA, 2002).

Digestão via úmida: nessa digestão, a matéria orgânica é destruída usando-se ácidos e/ou oxidantes, essa metodologia pode ser em sistema aberto, sob aquecimento condutivo à pressão atmosférica em chapa elétrica ou bloco digestor com solução ácida ou à elevada pressão e temperatura com frascos de pressão mais recentemente (KIRA, 2002).

Forno micro-ondas: é realizada em sistemas fechados (para evitar as perdas por volatilização) com frascos de PTFE e algumas vezes em frascos de quartzo à alta pressão (KIRA, 2002 apus HOENING, 1996).

4.12. Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama

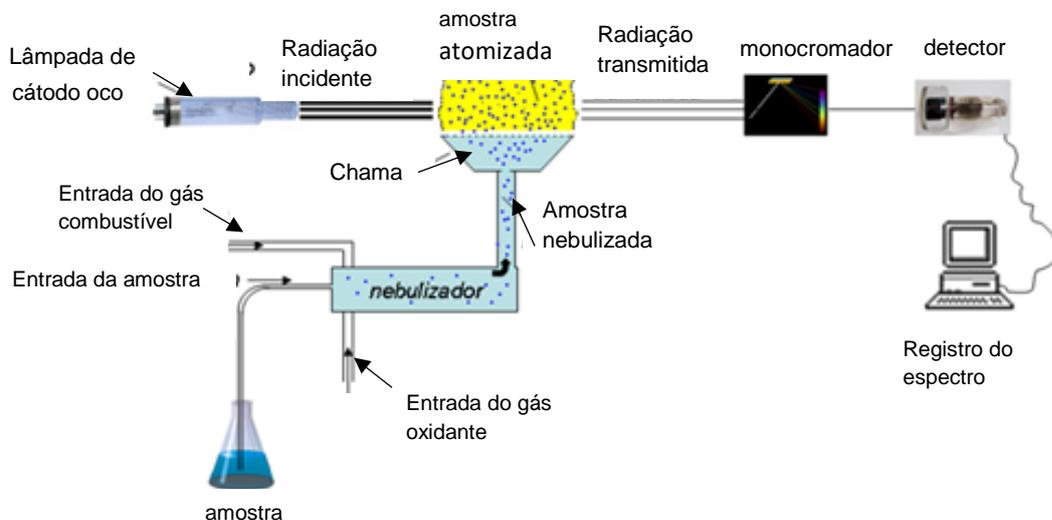
A espectrofotometria de absorção atômica (AAS) com chama é baseada na absorção de um comprimento de onda específico por átomos no estado vapor, atomizados pela energia gerada na chama do espectrofotômetro. Devido a sua simplicidade, robustez e seletividade esta técnica é muito utilizada (GERONDI, 2012). O esquema de funcionamento do equipamento de espectrometria de absorção atômica pode ser visto na Figura 11.

Os métodos analíticos baseados em absorção atômica são altamente específicos, pois as linhas de absorção atômica são muito estreitas (0,002 a 0,005 nm) e porque as energias de transição eletrônica são únicas para cada elemento (SKOOG, HOLLER E NIEMAN, 2002).

Segundo SKOOG, HOLLER E NIEMAN (2002) as amostras devem ser preparadas em solução para que sejam introduzidas na fonte de excitação. Os materiais de interesse que não são solúveis em solventes comuns, como solos, tecidos, minerais, etc, precisam passar por um tratamento preliminar (extração da amostra) para obter uma amostra do analito na forma de solução pronta para atomização. As extrações mais comuns são: a oxidação com reagentes líquidos: ácido sulfúrico, ácido nítrico ou perclórico, estes reagentes causam a carbonização úmida da amostra, permitindo extrair o analito para se obter a solução de leitura.

Os reagentes utilizados na extração do analito podem causar interferências químicas e espectrais na leitura do atomizador. Estas interferências podem ser minimizadas utilizando-se reagentes com alto grau de pureza. Deve-se realizar uma curva de calibração que preencha os intervalos encontrados das soluções preparadas, para isso é necessário a implementação de solução-padrão toda vez que é realizada uma análise. Com isso, qualquer desvio padrão pode ser usado para corrigir o resultado analítico (SKOOG, HOLLER E NIEMAN, 2002).

Figura 11. Esquema de funcionamento de um espectrômetro de absorção atômica com chama.



Fonte: VALLEJO, 2013.

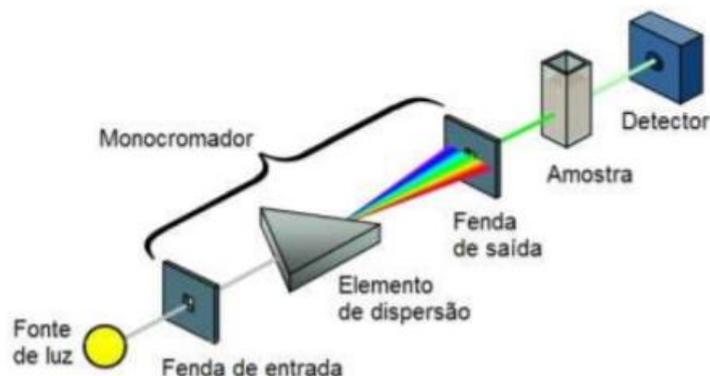
4.13. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Os procedimentos espectrofotométricos são utilizados para a determinação da concentração de substâncias em condições bem definidas, por meio da razão entre a radiação incidente e a radiação transmitida. A radiação absorvida pela amostra é comparada com a radiação absorvida por uma substância com concentração conhecida (PREVITAL 2014).

Na espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta/visível são medidas a transmitância (T) que é a fração de luz que atravessa a amostra (GOMES, 2015).

O funcionamento do equipamento de espectrofotometria na região do ultravioleta visível é simples e eficiente. Na Figura 12 é possível observar o esquema simplificado de funcionamento do equipamento.

Figura 12. Esquema de funcionamento do Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-VIS).



Fonte: Infoescola, 2018.

A lei de Lambert-Beer fundamenta a metodologia espectrofotométrica e a equação abaixo ilustra esta lei (GOMES, 2015).

$$\log (I_0/I) = A = \varepsilon CL$$

Onde:

- I_0 : luz incidente
- I : luz transmitida
- ε : absorvidade molar
- L : caminho óptico percorrido pela luz através do recipiente da amostra (cubeta)
- C : concentração do composto analisado

4.14. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia é o estudo da interação de ondas com a matéria, é um conjunto de técnicas responsáveis por analisar as substâncias através dos espectros de emissão e absorção de radiações eletromagnéticas produzidas com base nas diferentes frequências do espectro eletromagnético (CALEGARI, 2018). É uma ferramenta versátil que pode ser aplicada às determinações quantitativas e qualitativas de espécies orgânicas, inorgânicas e bioquímicas (CORREA, 2012).

A região espectral do infravermelho abrange faixas de radiação com números de onda no intervalo aproximado de 780 a 100.000 nm e pode ser dividido em três faixas: radiação no infravermelho próximo (NIR); médio (MIR) e distante

(FIR) (Tabela 13) (SOUZA, 2014 apud SCHRADER, 1995; SKOOG; HOOLER; NIEMAN, 2002).

Tabela 13. Intervalos de detecção no infravermelho nas regiões do NIR, MIR e FIR.

Região	Intervalo de número de onda (ν) - cm^{-1}	Região em comprimento de onda (λ) - (nm)	Região de frequência (ν) - (Hz)
Próximo (NIR)	12800 – 4000	780 - 2500	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MIR)	4000 – 200	2500 - 5000	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FIR)	200 – 10	5000 - 100000	$3,8 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Fonte: ARAUJO, 2007 apud SKOOG; HOOLER; NIEMAN, 2002.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada neste trabalho com o intuito de caracterizar o material sedimentado após o processo de abertura da amostra.

4.15. Método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R

O método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R fornece um meio para estimar o teor de alumínio de forma relativamente simples. No caso na determinação de alumínio em níveis de ultra-traços, a literatura mostra que a combinação da espectrometria de absorção na região do visível com procedimentos de pré-concentração apresenta limites de detecção compatíveis com aqueles apresentados por técnicas tradicionalmente utilizadas em análise de ultra-traços, como a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

O funcionamento deste reagente começa com a diluição do reagente em soluções tamponadas a um pH de 6,0 que irá produzir um complexo vermelho a rosa, com absorção máxima em 535 nm. A intensidade da cor depende da concentração do alumínio, tempo de reação, temperatura, etc., e pode haver ainda interferência de ferro e manganês, dois elementos facilmente encontrados em água (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999).

Segundo o American Health Association of Water and Wastewater (APHA) 1998, a faixa ótima de concentração para a reação de alumínio com Eriocromo de Cianina R e posterior determinação espectrofotométrica, fica entre 20 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A concentração mínima de alumínio detectável por este método na ausência de fluoretos e fosfatos complexos é de aproximadamente 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999).

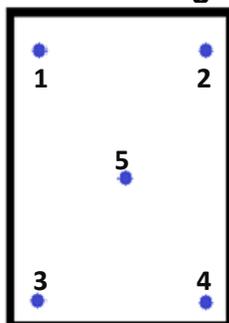
5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Coleta das amostras

As amostras de lodo residual, foram coletadas nos leitos de secagem da indústria de papel reciclado, na cidade de Londrina - Paraná. A coleta de amostras de lodo residual ocorreu dia 25 de abril de 2019, em cinco pontos do leito de secagem, sendo retiradas amostras da superfície (amostras A) e em 8 cm abaixo dela (amostras B).

Figura 13. Representação dos leitos de secagem da indústria de papel reciclado e seus respectivos pontos de coleta do lodo residual.

Leito de secagem



Fonte: autora

As amostras foram armazenadas sob refrigeração, em frascos âmbar de polietileno.

5.2. Preparo das amostras

Inicialmente, foram pesados as amostras úmidas em béqueres e dispostas na estufa à 105 °C por 24 h, até obtenção de massa constante (MESQUITA, 2014), após secagem, as amostras foram trituradas usando um pistilo.

5.3. Digestão das amostras

5.3.1. Digestão por via úmida

Foram pesados 0,5 g das amostras (em triplicatas referentes a cada ponto de coleta) e inseridas em tubos de digestão de 100 mL, seguida da adição de 10 mL

de HNO₃ e 2,5 mL de HCl em bloco digestor à 160 °C. Durante a reação foram adicionadas alíquotas de 2,5 mL de HCl, de forma a manter o volume constante, durante 4h (METHOD, 1996).

Após transcorrido o período de 4h, as amostras apresentaram material sedimentado (corpo de fundo), indicando uma possível digestão incompleta.

Com o intuito de otimizar a digestão ácida, o procedimento foi repetido, reduzindo-se as massas das amostras para 0,05 g. No entanto, o material ainda apresentou corpo de fundo.

Segundo Melo (2007), amostras com elevados teores de substâncias húmicas, podem apresentar dificuldades frente a digestão em frasco aberto e meio ácido.

5.3.2. Calcinação à 1200 °C

A metodologia de calcinação utilizada foi baseada em Melo (2007). Foram adicionados 1,000 g de amostra (em triplicata) e transferidas para cadinhos de porcelana. Estes foram acondicionados em forno tipo mufla à 1200 °C por 4 horas, com a porta da mufla parcialmente aberta para proporcionar a total oxidação da matéria orgânica. Após a calcinação, as cinzas foram pesadas e 0,05 g foram transferidas para tubos de digestão para realização do procedimento descrito no item 5.3.1.

O produto da digestão foi filtrado e seu volume ajustado para 25 mL e o material sólido coletado foi seco em estufa a 105 °C por 24 h, para posterior caracterização por espectroscopia no IV.

Após o preparo das amostras, os teores de cobre (Cu), cádmio (Cd), zinco (Zn), chumbo (Pb) e crômio (Cr) foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica e o alumínio (Al) foi quantificado por espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-VIS) utilizando o método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R.

5.4. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

As determinações foram realizadas no equipamento Thermo, modelo iCE3300, para os metais Cu, Cd, Zn, Pb e Cr. As condições de análise estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14. Condições para determinação de Cu, Cd, Zn, Pb e Cr para as análises em espectrofotometria de absorção atômica.

Condições	Cu	Cd	Zn	Pb	Cr
Gás (combustível/oxidante)	ar/C ₂ H ₂	N ₂ O/C ₂ H ₂			
Vazão do gás (L min ⁻¹)	0,9	1,2	1,2	1,1	4,2
Largura da fenda (mm)	0,5	0,5	0,2	0,5	0,5
Comprimento de onda (nm)	324,8	228,8	213,9	217,	357,9
Faixa de concentração (mg L ⁻¹)	0,25-7,0	0,1-4,0	0,25-3,0	0,25-14,0	0,25–7,5

Fonte: autora

Soluções padrão dos metais foram diluídas em água deionizada a fim de construir as curvas de calibração para leitura das amostras no AA de acordo com as seguintes concentrações:

Cu ($mg \cdot L^{-1}$): 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0; 7,0.

Cd ($mg \cdot L^{-1}$): 0,10; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0.

Zn ($mg \cdot L^{-1}$): 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0.

Pb ($mg \cdot L^{-1}$): 0,25; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 14,0.

Cr ($mg \cdot L^{-1}$): 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5.

Para determinação da concentração de alumínio foi utilizado o método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R e as análises das concentrações foram feitas no equipamento de absorção atômica com chama.

5.5. Método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R

A determinação dos teores de alumínio foi realizada de acordo com APHA (1998) como descrito a seguir:

1. Preparo da solução tampão (pH 6,0): foram dissolvidos 136 g de acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em água desionizada e em seguida foram adicionados 40 mL de ácido acético 1 mol L^{-1} . O volume foi completado para 1 litro com água desionizada.

2. Preparo da solução de Eriocromo de Cianina R:

Solução-estoque: foram dissolvidos 300 mg de eriocromocianina R em cerca de 50 mL de água desionizada e o pH foi ajustado para 2,9 com ácido acético $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi então transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL e o volume completado com água desionizada.

Solução de trabalho: uma alíquota de 10,0 mL da solução estoque foi transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL e o volume ajustado com água desionizada.

3. Reação: em balão volumétrico de 10,0 mL foram adicionadas:

- alíquota da amostra ou da solução-padrão, de no máximo 5,0 mL;
- 0,2 mL de ácido sulfúrico 0,02 N;
- 0,2 mL de solução aquosa de ácido ascórbico a 0,1 % (m/v);
- 2,0 mL da solução-tampão de acetato de sódio-ácido acético, pH 6,0;
- 1,0 mL da solução aquosa de trabalho do reagente colorimétrico, Eriocromo de Cianina R.

O volume foi completado com água desionizada e a solução agitada.

5.6. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (UV/VIS)

Para a análise da concentração do alumínio presente nas amostras de estudo, utilizou-se o método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R, conforme descrito no item 5.5 (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999).

As leituras das absorvâncias das soluções foram feitas em espectrofotômetro da marca Global Trade Technology modelo GTA 97, no comprimento de onda de 535 nm, 3 minutos após a adição do reagente colorimétrico.

5.7. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O material sólido remanescente da digestão, foi caracterizado através de espectroscopia no infravermelho.

A medida de espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina, utilizando um espectrofotômetro FT-IR Spectrometer Spectrum Two, Perkin Elmer, acoplado ao acessório de reflectância total atenuada (ATR/FTIR) sendo as medidas feitas no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Digestão via úmida

Inicialmente utilizou-se uma massa de cerca de 0,500 g para amostra (feitas em triplicata), no entanto, o processo de abertura de amostra feita sob digestão ácida não ocorreu de maneira completa (Figura 15), visto que a digestão ideal deve ser quando a solução encontra-se translúcida (a amostra pode ser transparente após a digestão e também pode apresentar uma cor amarelada, mas ainda assim deve ser translúcida).

Figura 14. Representação da digestão via úmida incompleta de uma das amostras, representando a formação de material sedimentado após o término do processo de abertura das amostras.

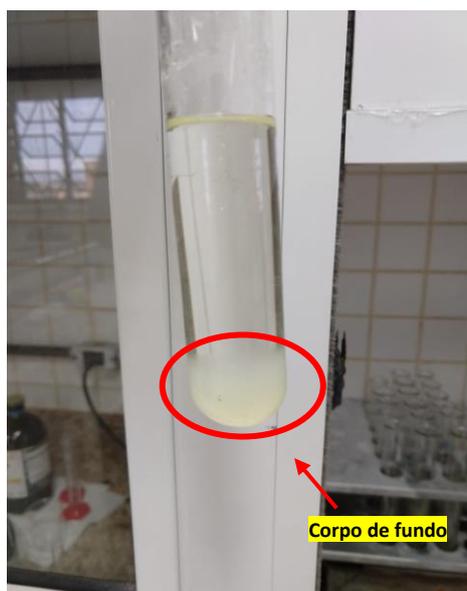


Fonte: autora

Com o intuito de melhorar o processo de abertura da digestão ácida, fez-se um novo procedimento através da calcinação (digestão via seca) à 1200 °C e em seguida fez-se nova digestão ácida, conforme metodologia de METHOD (1996).

Após novo processo de digestão ácida, verificou-se a presença de material sólido (corpo de fundo) nas soluções (Figura 15).

Figura. 15: Digestão de uma das amostras de estudo (digestão via seca + digestão ácida).



Fonte: autora

O material obtido foi filtrado e seco em estufa a 105 °C por 24 h. A Tabela 15 ilustra as massas obtidas antes e depois da secagem do material sólido.

Tabela 15: Massas das amostras antes e após a calcinação à 1200 °C em forno tipo mufla.

Amostras A retiradas na superfície e amostras B 8 cm abaixo da superfície.

Amostra	Massa antes da calcinação (g)	Massa após a calcinação (g)
A1	1,0996	0,1903
A2	1,1417	0,2147
A3	1,0393	0,2079
A4	1,0579	0,1852
A5	1,1284	0,1979
B1	1,0154	0,1795
B2	1,0248	0,1842
B3	1,0548	0,2187
B4	1,0941	0,2179
B5	1,0301	0,2127

Fonte: autora

A Figura 16 ilustra o material obtido após a digestão àcida seco a 105 °C em estufa.

Figura 16. Material sólido remanescente do processo de digestão ácida.



Fonte: autora

Nos leitos de secagem de acordo com a demanda de descarte do mês na indústria de embalagem de papel reciclado, adiciona-se areia debaixo da manta utilizada para recolher os efluentes oriundos do tratamento do processo produtivo. No entanto, esta manta possui porosidade que permite a passagem da areia no efluente.

A presença de areia (sílica) encontrada no processo de digestão ácida, foi verificada por espectroscopia no IV (Figura 17) para determinar se o corpo de fundo é areia, o mesmo foi lavado com água ultrapura secado em estufa à 105° C por uma hora para em seguida ser realizado a análise no espectrofotômetro vibracional na região do infravermelho.

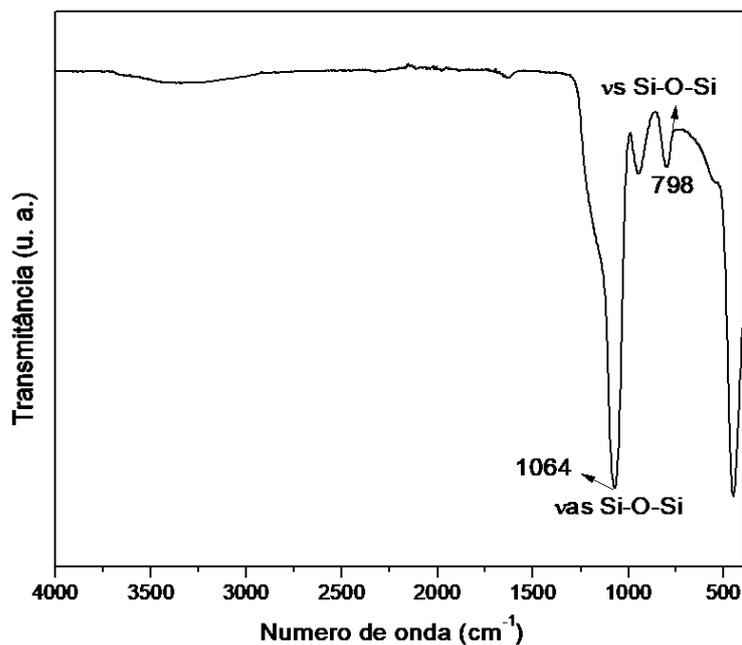
6.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho do material sólido remanescente da digestão ácida das amostras de lodos residuais, foram submetidas a caracterização por IV no modo de ATR.

Segundo Luz e Lins (2005), areia é composta por diversos materiais, entre eles em sua maioria compostos de sílica, composto utilizado em diversos segmentos sendo seus principais usos na indústria cerâmica, na fabricação de refratários e de cimento; na indústria química, na fabricação de ácidos e de fertilizantes; no fraturamento hidráulico para recuperação secundária de petróleo e gás.

O espectro de IV inferiu bandas referentes aos estiramentos assimétrico (ν_{as}) em 1064 cm^{-1} e simétrico (ν_s) em 798 cm^{-1} , referentes as bandas Si-O-Si (Figura 17). De acordo com Ferraresi et al (2012) apud Farmer & Palmieri (1975), as principais as absorbâncias para óxidos de silício e hidroxilas de silício podem acontecer nas faixas de $700\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ e as bandas em 1050 cm^{-1} e 900 cm^{-1} são atribuídas a minerais de argila e ao quartzo

Figura 17. Espectro de absorção na região do infravermelho (cm^{-1}) do material sedimentado após o procedimento de digestão ácida das amostras de lodo residual oriundos do tratamento de efluentes de uma indústria de embalagem de papel reciclado no interior do Paraná.

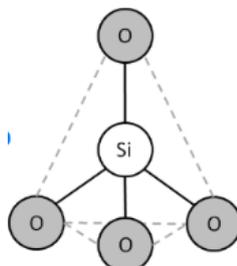


Fonte: autora

A sílica (SiO_4) apresenta-se em unidades tetraédricas (Figura 18), constituída de 1 átomo de silício rodeado por 4 átomos de oxigênio, permitindo a formação de uma rede cristalina tridimensional através do compartilhamento dos oxigênios com grupos vizinhos. O tetraedro de silício pode ligar-se por meio de um

oxigênio através de uma "ponte" a outro tetraedro, dando-se origem a uma grande variedade de estruturas (GOMES; FURTADO e SOUZA, 2018).

Figura 18. Geometria tetraédrica do SiO_4 .



Fonte: PISTORIUS E ZIETSMAN, 2015.

Logo, o material presente no final da digestão é a areia do processo de secagem do lodo.

Como mencionado anteriormente, após a digestão, as amostras foram filtradas e o volume do sobrenadante foi ajustado para 50 mL (Figura 19).

Figura 19. Preparo das soluções das amostras após a filtração da digestão ácida.



Fonte: autora

Após o preparo das amostras (feitas em triplicatas), as mesmas foram submetidas a análise de espectrofotometria de absorção atômica para análise de Cu, Cd, Zn, Pb e Cr.

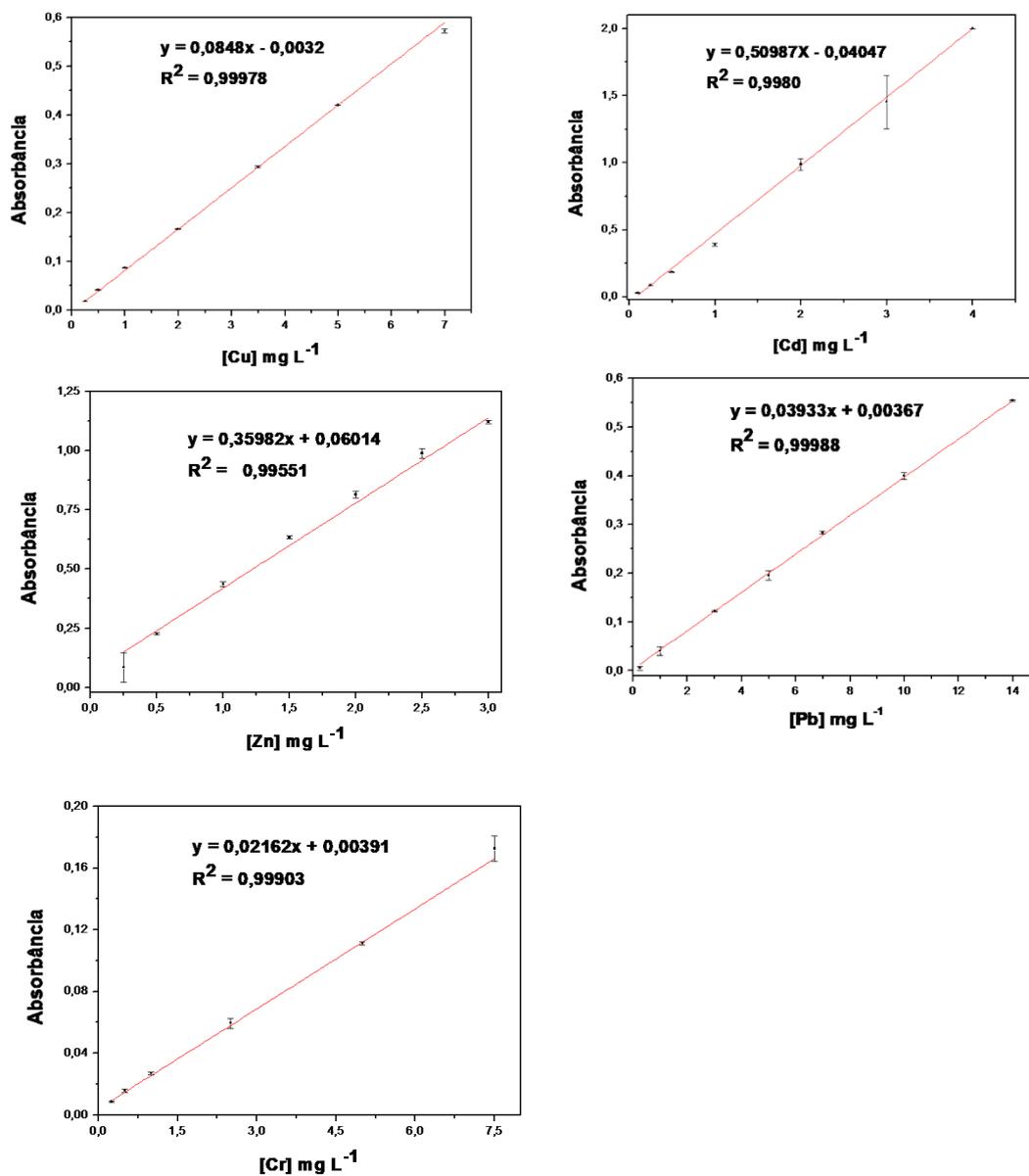
6.3. Quantificação de metais como Cu, Cd, Zn, Pb e Cr por espectrometria de absorção atômica com chama.

Neste trabalho foram quantificados os metais cobre, cádmio, zinco, chumbo e crômio, os quais foram selecionados para análise por se tratar de metais com toxicidade elevada e que, se introduzidos no organismo humano podem causar diversos efeitos danosos.

Também foi levada em consideração a disponibilidade das lâmpadas de cátodo oco para a análise por espectrofotometria de absorção atômica por chama.

As curvas de calibração estão apresentadas na Figura 20 e os resultados obtidos estão expressos na Tabela 16.

Figura 20. Curvas de calibração obtidas por espectrofotometria de absorção atômica em chama, nas seguintes faixas de concentração: cobre (0,25 a 300 mg L⁻¹); cádmio (0,1 a 4,0 mg L⁻¹); zinco(0,25 a 3,0 mg L⁻¹); chumbo (0,25 a 14,0 mg L⁻¹) e crômio (0,25 a 7,5 mg L⁻¹).



Fonte: autora

Tabela 16. Resultados obtidos em ($\mu\text{g kg}^{-1}$) na determinação de cobre (Cu), cádmio (Cd), zinco (Zn), chumbo (Pb) e cromo (Cr), em lodo oriundo de uma fábrica de embalagens de papel reciclado no Paraná, por espectrofotometria de absorção atômica. Os pontos A1 a A5 foram coletados na superfície dos 5 pontos do leito de secagem; os pontos B1 a B5 referem-se a coleta nos mesmos 5 pontos da baía em uma profundidade de 8 cm da superfície.

Amostras	$\mu\text{g.g}^{-1}$ de lodo residual				
	Cu	Cd	Zn	Pb	Cr
A1	150,342±4,713	ND	ND	ND	794,730±921,242
A2	153,754±2,218	ND	15,480±26,813	ND	945,976±345,122
A3	169,844±27,341	ND	20,173±34,941	ND	ND
A4	141,069±5,462	ND	ND	ND	ND
A5	140,636±10,202	ND	ND	ND	ND
B1	145,925±2,407	ND	ND	ND	274,860±438,230
B2	131,415±12,420	ND	ND	ND	171,392±265,649
B3	165,447±5,090	ND	12,650±21,911	ND	213,689±366,609
B4	154,223±9,492	ND	16,026±27,757	ND	166,641±101,469
B5	173,694±27,441	ND	22,736±39,380	ND	475,696±823,930

Fonte: autora

ND: não detectado

Desvio padrão: obtido a partir de três determinações consecutivas

Os resultados encontrados para o cobre através da AA encontram-se dentro do especificado pela Resolução do CONAMA 420/2009 que para resíduos industriais, o máximo de cobre permitido é 600 mg/kg. O mesmo é utilizado em diversos processos industriais, como fios e cabos condutores de eletricidade e em ligas metálicas como latão de bronze.

Os resultados encontrados para o cádmio através da AA encontram-se dentro do especificado pela Resolução do CONAMA 420/2009 que para resíduos industriais, o máximo de cádmio permitido é 20 mg/kg. Nota-se que em nenhuma das amostras encontrou valores superiores ao limite de detecção da técnica utilizada de $0,0726 \text{ mg L}^{-1}$

Para o zinco, os resultados obtidos pela AA encontram-se dentro do especificado pela Resolução do CONAMA 420/2009 que para resíduos industriais,

o máximo de zinco permitido é 2000 mg/kg, algumas amostras apresentaram teores inferiores ao limite de detecção da técnica de 0,0502 mg L⁻¹

A presença desse metal (zinco) pode ser explicada devido ao seu uso em ligas metálicas de tubulações e chapas metálicas galvanizadas.

Os resultados para o chumbo através da AA encontrados em todas as amostras foram inferiores ao limite de detecção da técnica utilizada de 0,7487 mg L⁻¹.

As concentrações obtidas para o cromo total através da AA encontram-se em sua maioria dentro do especificado pela Resolução do CONAMA 420/2009 para resíduos industriais, onde o máximo de cromo total permitido é 400 mg/kg.

Algumas amostras da digestão apresentaram teores inferiores ao limite de detecção da técnica de 0,0981 mg L⁻¹

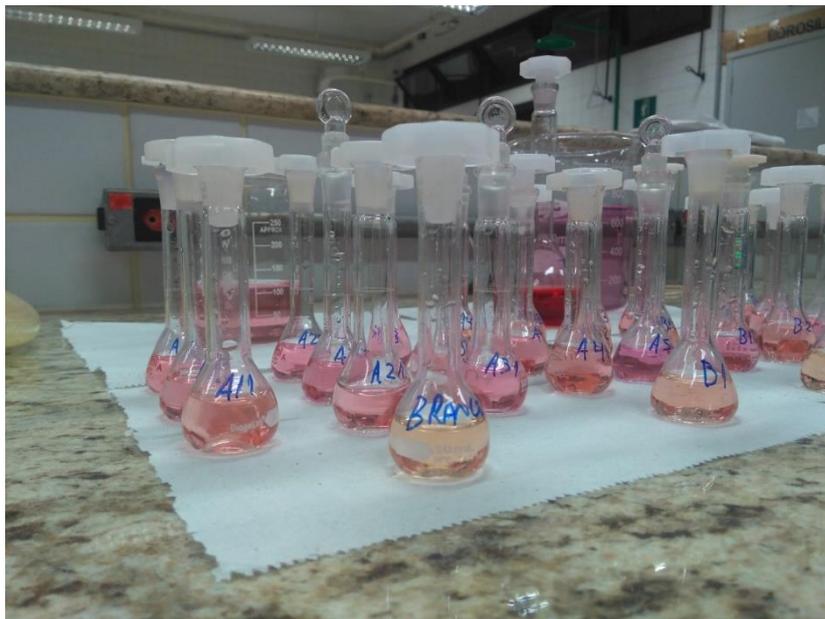
Os pontos de coleta A1 (794,730±921,242), A2 (945,976±345,122) e B5 (475,696±823,930) apresentaram concentrações de cromo acima do permitido pela legislação e isso pode ser decorrente de diversos fatores externos como origem da matéria prima, desgaste de ligas metálicas do maquinário da indústria e também devido a não homogeneização do leite de secagem (CETESB, 2017).

6.4. Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS)

A determinação quantitativa de alumínio proveniente do lodo residual foi feita utilizando o método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R, um dos métodos para determinação de Al em amostras em águas, solos, lodos residuais, etc (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999).

A Figura 21 representa o preparo das amostras usando o método colorimétrico de Eriocromo de cianina R.

Figura 21. Amostras preparadas pelo método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R.

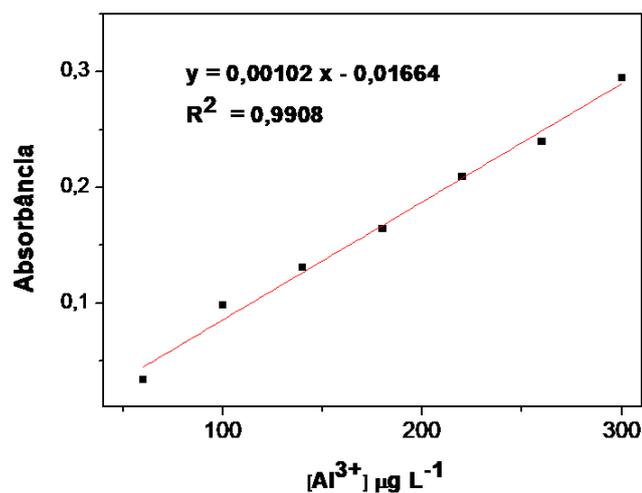


Fonte: autora

A leitura das amostras foi realizada por espectrofotometria no UV-VIS, com comprimento de onda máximo de absorção em 535 nm.

A curva de calibração está representada pela Figura 24.

Figura 22. Curva de calibração de alumínio na faixa de 60 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ determinado por espectrofotometria de absorção no UV-VIS em 535 nm utilizando o método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R



Fonte: autora

As concentrações de Al obtidas estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17. Concentração de alumínio em (g Kg^{-1}) de lodo residual, obtido pelo método colorimétrico de Eriocromo de Cianina R. Os pontos A1 a A5 foram coletados na superfície dos 5 pontos da baía; os pontos B1 a B5 referem-se a coleta nos mesmos 5 pontos da baía em uma profundidade de 8 cm da superfície. Resultados (g/kg) obtidos na determinação de Alumínio (Al) em lodo oriundo de uma fábrica de embalagens de papel reciclado no Paraná.

Amostras	Concentração de alumínio (g Kg^{-1}) de lodo residual
A1	12,077 \pm 6,074
A2	22,052 \pm 4,063
A3	24,190 \pm 3,624
A4	11,123 \pm 4,636
A5	17,672 \pm 15,603
B1	9,216 \pm 14,065
B2	9,394 \pm 3,732
B3	19,205 \pm 7,770
B4	18,232 \pm 5,363
B5	17,459 \pm 13,063

Fonte: autora

Desvio padrão: obtido a partir de três determinações consecutivas

A concentração elevada de alumínio encontrada pode ser devido a utilização de um reagente na produção de papel, o policloreto de alumínio (conhecido como PAC), que é um sal de alumínio prepolimerizado, de fórmula bruta $[\text{Al}_n(\text{OH})_n\text{Cl}_3]_{n-m}$, esse reagente tem a função de retirar todo o lixo iônico na formação do papel (MAGNAN,2010).

O alumínio é um elemento anfótero que pode atuar como cátion em meio ácido e como ânion em meio básico, sendo o pH o principal fator que controla a sua disponibilidade no solo (MALAVOLTA, 1980), porém não há uma legislação brasileira para a concentração de alumínio no solo, apenas para águas e efluentes industriais, mesmo assim é possível notar uma presença significativa desse metal no lodo residual.

7. CONCLUSÕES

A digestão das amostras provenientes do lodo residual por via seca, seguida da digestão por via úmida mostrou-se eficiente, sendo possível determinar os teores dos seguintes metais: Al, Cu, Cd, Zn, Pb e Cr. O procedimento eficiente da abertura da amostra permitiu caracterizar a presença de sílica (areia) no material sólido remanescente da digestão.

Quanto a determinação dos metais Cu, Cd, Zn, Pb e Cr por espectrofotometria de absorção atômica (AA), não houve a detecção de Pb e Cd, sendo estes os metais mais tóxicos para a saúde, os demais tiveram seus teores dentro dos níveis estabelecidos pela legislação.

A determinação dos teores de alumínio pela técnica colorimétrica de Eriocromo de Cianina R utilizando espectrofotometria do ultravioleta-visível (UV-VIS) em amostras de lodo residual mostrou-se eficiente, sendo possível aplicá-la no laboratório da indústria, de forma prática e com baixo custo, visto ser uma metodologia assertiva para a quantificação do alumínio.

Após a determinação dos elementos metálicos em amostras de lodo residual utilizando diversas metodologias, espera-se adequar um método para a análise de rotina na indústria de papel reciclado, melhorando a qualidade dos resíduos gerados, trazendo benefícios sociais, ambientais e econômicos para a empresa nos próximos anos, minimizando a quantidade de resíduos formados e descartados além de desenvolver metodologias para recuperar o alumínio, visto que está presente em grande quantidade no lodo residual.

PERSPECTIVAS

Desenvolver metodologias para retirada e reaproveitamento do alumínio gerado no lodo oriundo do processo de fabricação de papel reciclado.

REFERÊNCIAS

A Indústria de Celulose e Papel no Brasil. **Guia ABCTP de Fornecedores e Fabricantes**. 2017/18. Disponível em <http://www.guiacomprascelulosepapel.org.br/publicador/edicoes_impresas/11.pdf>. Acesso em: 06 dez. 2019

A Reciclagem de Papel no Brasil. **Compromisso Empresarial para Reciclagem – CEMPRE**. 2018. Disponível em: <<http://cempre.org.br/cempre-informa/id/30/a-reciclagem-de-papel-no-brasil>>. Acesso em: 06 dez. 2019

ALEXANDRE, G. **Redução do material orgânico do lodo final na fabricação de papel tissue através de otimização do processo**. 2012. 84 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná. 2012.

ALMEIDA, M. M. P. **Validação de métodos analíticos por espectrofotometria de absorção atômica**. Disponível em: <https://comum.rcaap.pt/bitstream/10400.26/5863/2/MTQ%20Relat%C3%B3rio_Est%C3%A1gio_Marina_Almeida.pdf>. Acesso em: 06 dez. 2019.

AMORIN, F. A. C. et al. **Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares**. 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n7/v31n7a33.pdf>> Acesso em: 28 de nov. de 2019.

APHA, 1999. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**, 22nd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC

ASSIS, L.R. **Avaliação do impacto em corpos d'água devido ao lançamento de resíduos de uma estação de tratamento de água de Juiz de Fora – MG**. 2014. p. 61. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, p. 71. 2004.

BAIERLE, M. et al. **Possíveis efeitos do cobre sanguíneo sobre parâmetros hematológicos em idosas**. 2010. Disponível em:

<<http://www.scielo.br/pdf/jbpml/v46n6/a06v46n6.pdf>> Acesso em: 06 de dez. de 2019

BALBINOT JR, A. A. B. et al. **Propriedades químicas de um latossolo ácido afetadas pela aplicação e reaplicação de resíduo de reciclagem de papel.**

Disponível em:

<<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/51637/1/fejiao4-1-alvadi-antonio-balbinot-junior.pdf>>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL.

Reciclagem de Papel. Disponível em:

<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/3684/1/BS%2002%20Reciclagem%20de%20papel_P.pdf>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO SOCIAL. **Panoramas Setoriais 2030: Papel e Celulose.** Brasília. 2017. Disponível em: <

https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/14241/2/Panoramas%20Setoriais%202030%20-%20Papel%20e%20celulose_P.pdf>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

BARCELOS, T. D. J. **Cobre: vital ou prejudicial para a saúde humana?** 2008. 85 p. Dissertação (Mestrado). Universidade da Beira Interior. Covilhã, 2008.

Disponível em:

<https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/747/1/Cobre_Vital%20ou%20Prejudicial%20para%20a%20Sa%C3%BAde%20Humana%20-%20T%C3%A2nia%20Barce.pdf> Acesso em: 06 de dez. de 2019

BARROS, M. J.; NOZAKIJ. **Redução de poluentes e efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação.** 2002. Disponível em: <

<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n5/11401.pdf> > Acesso em: 25 de nov. de 2019.

Blog Resina de Pinus. 2017. Disponível em:

<<https://resinadepinus.blogspot.com/2017/>>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

BRASIL. Ministério da Saúde. Perguntas e Respostas sobre a Portaria MS N° 2.914/2011 - **Ministério da Saúde.** Outubro de 2012. Disponível em: <

<http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2014/julho/24/PERGUNTAS-E-RESPOSTAS-SOBRE-A-PORTARIA-MS-N-2-914.pdf>> Acesso em: 30 nov. 2019.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o

enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Ministério do Meio Ambiente**. 29 de agosto de 2006. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 30 nov. 2019.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Ministério do Meio Ambiente**. 30 de dezembro de 2009. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/CONAMA-420-09.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2019.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Análise da Eficiência Energética em Segmentos Industriais Selecionados – Segmento Celulose e Papel**. Brasília. 2018. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/105176754/PRODUTO+4_Vpublicacao.pdf/f48424df-30ef-464e-ac90-e30d97f41936>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 436, de 22 de dezembro de 2011. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007. **Ministério do Meio Ambiente**. 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=660>>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Ministério do Meio Ambiente**. 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências **Ministério do Meio Ambiente**. 29 de agosto de 2006. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

BRASIL. Lei nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Casa Civil**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm> Acesso em: 06 de dez. de 2019

BRASIL. Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico; altera as Leis nos 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.036, de 11 de maio de 1990, 8.666, de 21 de junho de 1993, 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; revoga a Lei nº 6.528, de 11 de maio de 1978; e dá outras providências **Casa Civil**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2007/Lei/L11445.htm>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C. **A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico**. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000600044> Acesso em: 28 de nov. de 2019.

CALEGARI, M. A. **Espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) e calibração multivariada: desenvolvimento de modelos PLS para a determinação da atividade antioxidante em amostras de própolis**. 2018. Dissertação (Mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2018. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3199/1/PB_PPGTP_M_Calegari%20C%20Matheus%20Augusto_2018.pdf> Acesso em 06 de dez. de 2019

CAMPOS, E. S. **Curso básico de fabricação de papel**. 2011. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/2011_Curso_Fabricacao_Celulose_Papel.pdf>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

Contratação Pública Municipal de uma cooperativa de catadores: o caso da COOPER REGIÃO (Cooperativa de Catadores de Materiais Recicláveis da Região Metropolitana de Londrina. Salvador. 2012. Disponível em: <http://www.mncr.org.br/biblioteca/publicacoes/livros-guias-e-manuais/contratacao-publica-municipal-de-uma-cooperativa-de-catadores>> Acesso em: 06 de dez. de 2019

CRUZ, J. B. F.; SOARES, H. F. **Uma revisão sobre o Zinco**. 2011. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/pdf/260/26019329014.pdf>> Acesso em 06 de dez. de 2019

DEBIASI, G. S. **Abordagem das diferentes alternativas para a destinação de lodos de estações de tratamento de esgotos.** 2011. 37 p. Dissertação (Mestrado). Universidade do Extremo Sul Catarinense. 2011.

ERVASTI, I.; MIRANDA, R.; KAURANEN, K. **A global, comprehensive review of literature related to paper recycling: a pressing need for a uniform system of terms and definitions.** 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1530204X>>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

FARIAS, R. **O impacto ambiental na substituição do papel virgem por papel reciclado em embalagens corrugadas.** 2013. 39 p. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campus Curitiba. 2013.

FIALHO, M. L. **O papel reciclado:** uma análise de aspectos sociais e ambientais. 1996. Dissertação (mestrado) . Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 1996.

GALLON, A. V.; SALAMONI, F. L.; BEUREN, I. M. O processo de fabricação de papel reciclado e as ações associadas aos custos ambientais em indústria de Santa Catarina. **Associação Brasileira de Custos**, v. 3, n. 1, p. 53-80, 2008.

GERONDI, F. **Ampliação da técnica de espectrometria de absorção atômica utilizando tubo metálico na chama para determinação de prata.** 2012. 75 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2012.

GOBBI, B. C. BRITO, M. J. **Gestão ambiental como prática social em uma organização produtora de celulose: uma análise interpretativa.** In: ENCONTRO NACIONAL DE PÓS GRADUAÇÃO E PESQUISA EM ADMINISTRAÇÃO. XLII. 2005. Lavras. Anais [...]. Curitiba. 2009.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas Particularidades. **Revista Virtual da Química.** 2018. Disponível: <<http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/GomesLNoPrelo.pdf>>. Acesso em: 19 jun. 2019.

GONELLA, J. S. L. et al. Diagnóstico da reciclagem de papel no cenário brasileiro: uma análise quantitativa da economia de recursos naturais. **Revista Científica Anap Brasil**, v. 8, n. 13, p. 38-55, 2015.

HORA, A. B. **Panoramas Setoriais 2030: Papel e Celulose**. Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/14241>>. Acesso em: 10 nov. 2018.

Índice de reciclagem de papel tinge nível recorde, de 66,2% em 2007 segundo IBÁ. **Revista Celulose Online**. 2018. Disponível em: <<https://www.celuloseonline.com.br/indice-de-reciclagem-de-papel/>>. Acesso em: 06 de dez. de 2019

JUNIOR, M. B. et al. **Valores de referência local e avaliação da contaminação por Zinco em solos adjacentes a áreas mineradas no município de Vazante**. 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v32nspe/36.pdf>> Acesso em 06 de dez. de 2019

LEVY, R. S. **Análise da porosidade em alumínio om adição de celulose**. 2018. 41 p. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

LIMA, A. S. **A química da parte úmida de papel: conceitos e aplicações**. 2012. 86 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo. 2012.

LUZ, A. B. LINS, F. F. Areia Industrial. **CETEM**, 2005. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1041/3/05.AREIA%20INDUSTRIAL%20ok.pdf>>. Acesso em: 19 jun. 2019.

KIRA, C. S. **Estudo da composição mineral e dos elementos essenciais em amostras de leite e produtos lácteos por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido e analise por ativação com nêutrons**. 2002. 96p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo (IPEN). 2002. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Carmen%20Silva%20Kira_M.pdf> Acesso em 06 de dez. de 2019

MAGNAN, R. B. **Análise da viabilidade técnica e financeira da substituição do coagulante cloreto férrico por policloreto de alumínio durante o processo físico-químico no tratamento de efluente de abatedouro avícola**. 2010. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade de Passo Fundo. 2010.

MALAVOLTA, E. **Elementos de Nutrição Mineral de Plantas**. São Paulo: Editora agrônômica Ceres Ltda. 1980. 251 p.

MARCO, L. A. **Avaliação da influencia do resíduo de reciclagem de papel no processo produtivo da cultura do milho**. 2011. 96 p. Dissertação (Mestrado). Universidade da Região de Joinville. Joinville, 2011.

MARTINEZ, M. **Espectrofotômetro**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/materiais-de-laboratorio/espectrofotometro/>>. Acesso em: 30 out. 2018.

MEDEIROS, L. R. M.; MACÊDO, K. B. **Catador de Material Reciclável: Uma Profissão para além da Sobrevivência?** Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0102-71822006000200009&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 06 dez. e 2019

MESQUITA, G. M. **Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica**. 2014. 134 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Goiás. Campus Catalão. 2014.

METHODS, C. **Methods of soil analysis**. Book Series. 1 ed, 1996.

MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE. **Reciclagem**. 2015. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/acessibilidade/item/7656-reciclagem>> Acesso em: 06 set. 2019.

MORAES, M. S. et al. **Um estudo sobre a reciclagem de papel: Um panorama desta atividade no Brasil**. Disponível em: <https://semanaacademica.org.br/system/files/artigos/reciclagem_de_papel_um_p_anorama_dest_a_atividade_no_brasil.pdf>. Acesso em: 07 set. 2018.

MOTA, C. J. et al. **Características e impactos ambientais causados pelos resíduos sólidos: uma visão conceitual**. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/viewFile/21942/14313>> . Acesso em: 6 dez. 2019.

MOURA, J. M. et al. **Análise da eficiência energética em seguimentos industriais variados: seguimento celulose e papel**. 2018. Disponível Em: http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-314/topico-407/PRODUTO%204_Vpublicacao.pdf> Acesso em: 6 dez. 2019

MULLER, J. **Evaluation of HCFeMn and SiMn Slag Tapping Flow Behaviour Using Physicochemical Property Modelling and Analytical Flow Modelling.** Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso). University of Pretoria. África do Sul, 2015.

NOZELA, W. C. **Caracterização de lodo, após desaguamento e secagem térmica, da estação de tratamento de efluentes.** 2014.91 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2014.
O pior da crise já passou, mas 2017 pede cautela. **Revista SINPACEL** Dez. de 2016. Ano 02. Nº 08. Disponível em: <<http://www.sinpacel.org.br/arquivos/revistas/revista-sinpacel-ed8.pdf>>. Acesso em: 6 dez. 2019

OSÓRIO, E. G. **Indústria de papel e celulose: estudo de caso da implantação da VCP florestal no extremo sul do Rio Grande do Sul.** 2007. 58 p. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade Federal de Santa Catarina. 2007.

PANORAMA SETORIAL: INDÚSTRIA DE CELULOSE, PAPEL, EMBALAGENS E ARTEFATOS DE PAPEL. 2016. Paraná. Disponível em: <[http://www.fiepr.org.br/para-sindicatos/estudos-economicos/uploadAddress/papel_digital\[75083\].pdf](http://www.fiepr.org.br/para-sindicatos/estudos-economicos/uploadAddress/papel_digital[75083].pdf)>. Acesso em: 6 dez. 2019

PANORAMA SETORIAL: a indústria brasileira de celulose e papel em expansão (e seus limites). **Guia Compras Celulose e Papel.** 2013/14. DISPONÍVEL EM: http://www.guiacomprascelulosepapel.org.br/publicador/edicoes_impresas/5.pdf
Acesso em: 6 dez. 2019.

Papel: história, composição, tipos, produção e reciclagem. **RECICLOTECA.** Disponível em: <<http://www.recicloteca.org.br/material-reciclavel/papel/>>. Acesso em: 6 dez. 2019.

PELISSER, C. et al. Caracterização do Resíduo de uma Indústria de Reciclagem de Papel. *IN CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE*, n. 14, 2017, Poços de Caldas. **Anais [...]**. Poços de Caldas. 2017.

PERECIN, L. Reciclar é preciso. **O Papel.** São Paulo, v.66, n.10, p.56-64, out.2005.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, vol. 28, n. 3, pag. 544-547, 2005.
DUTRA, M. B. **Produção de Areia Padronizada Sílica - Reciclagem de resíduo sólido da mineração**. 2013. p. 61. Dissertação (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. 2013.

PREVITAL, J. S. **Desenvolvimento de processos analíticos para a determinação de clotrimazol e diclofenaco utilizando espectrofotometria na região ultravioleta**. 2014. 55 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados, 2014.

RAPOSO, J. D. A. **Determinação simultânea de sódio, potássio e cálcio em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com chama utilizando emulsão no preparo de amostras**. 2010. 111 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais. 2010.

Reciclagem de Papel. **Portal dos Resíduos Sólidos**. 2013. Disponível em: <<https://portalresiduossolidos.com/reciclagem-de-papel-2/>>. Acesso em: 6 dez. 2019.

Relatório 2017. **Indústria Brasileiras de árvores -Ibá**. Disponível em: <https://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf>. Acesso em: 6 dez. 2019

RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORES. Espectrometria de absorção atômica: com atomização eletrotérmica em filamento de Tungstênio. Uma revisão teórica. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 396-405, 2002.

RODRIGUES, M. A. ; SILVA, P. P.; GUERRA, W. **COBRE**. 2012. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_3/10-EQ-37-10.pdf> Acesso em 06 de dez. de 2019

ROSALINO, M. R. R. **Potenciais Efeitos da Presença de Alumínio na Água de Consumo Humano**. 2011. 85 p. Dissertação (Mestrado). Faculdade Nova de Lisboa. Lisboa, 2011.

RUIZ, M. S. et al. **Desafios e perspectivas da produção de areia industrial**. 2013. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/viewFile/1707/726>>. Acesso em: 19 jun. 2019.

SÃO PAULO (Estado). CETESB. **Ficha de informação toxicológica: Alumínio.** CETESB, GTZ. 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2013/11/Aluminio.pdf>> Acesso em 06 de dez. de 2019

SÃO PAULO (Estado). CETESB. **Ficha de informação toxicológica: Cádmi.** CETESB, GTZ. 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2013/11/Cadmio.pdf>> Acesso em 06 de dez. de 2019

SÃO PAULO (Estado). CETESB. **Ficha de informação toxicológica: Chumbo.** CETESB, GTZ. 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2013/11/Chumbo.pdf>> Acesso em 06 de dez. de 2019

SÃO PAULO (Estado). CETESB. **Ficha de informação toxicológica: Crômio.** CETESB, GTZ. 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2013/11/Cromio.pdf>> Acesso em 06 de dez. de 2019

SÃO PAULO (Estado). CETESB. **Ficha de informação toxicológica: Zinco.** CETESB, GTZ. 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2013/11/Zinco.pdf>> Acesso em 06 de dez. de 2019

SANTOS, M. B.; SOUZA, L. M. M.; ANTONIASSI B. Determinação de Chumbo Utilizando como Reagente Espectrofotométrico o Vermelho de Bromopirgalol (BPR). **Revista Virtual da Química**, v. 7, n. 4, p. 1057-1071, 2015.

SANTOS, G. P. et al. A cadeia do papel/papelão comum e o reciclado: uma análise comparativa na indústria de embalagens. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, n.3. 2010, São Carlos, SP, Brasil, **Anais [...]** São Carlos.

SILVA, D. J. **Química da parte úmida em processo de fabricação de papel - Interações em interface sólido-líquido.** 2010. 326 p. Dissertação (Doutorado). Escola Politécnica de São Paulo. São Paulo. 2010.

SILVA, A. F. S.; BUENO, J. M.; NEVES, M. R. A indústria de celulose e papel no Brasil na primeira década do século XXI. **Guia ABCTP de Fornecedores e Fabricantes.** 2015/16.

SILVA, E. et al. **Propostas à prevenção de riscos ambientais relacionados ao tratamento de superfície em cromatos**. 2017. Disponível em <<http://revistas.unifoa.edu.br/index.php/cadernos/article/view/1196>>. Acesso em: 25 nov. de 2019.

Sindicato Ruela de Bela Vista. Disponível em:
<<http://www.sindicatouraldebela Vista.com.br/ms-inicia-plantio-de-clones-de-eucalipto/>>. Acesso em: 6 dez. 2019

SISINNO, C. L. S. **Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana**. Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <<http://www6.ensp.fiocruz.br/repositorio/resource/352433>> . Acesso em: 6 dez. 2019

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

SOUZA, R. M. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos-traço em amostras oleosas por ICP-OES e ICP-MS**. 2007. 20 p. Dissertação (Doutorado). Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro. 2007.

VALLEJO, J. M. G. **Espectroscopia atômica (III): em el laboratório**. Disponível em: <<https://triplenlace.com/2013/01/03/espectroscopia-atmica-iii-en-el-laboratorio/>>. Acesso em: 6 dez. 2019

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed., WileyVCH: Weinheim, 1999.