

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

PETERSON FILISBINO PRINZ

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DE INDÚSTRIAS
MADEIREIRAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2022

PETERSON FILISBINO PRINZ

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DE INDÚSTRIAS
MADEIREIRAS**

**Characterization and application of active work produced from wood industry
residues**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dra. Juliana M T de Abreu Pietrobelli

Coorientadora: Liliane Schier de Lima

PONTA GROSSA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

PETERSON FILISBINO PRINZ

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A
PARTIR DE RESÍDUOS DE INDÚSTRIAS MADEIREIRAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química, do
Departamento Acadêmico de Engenharia Química,
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Data de aprovação: 11 / novembro / 2022

Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
Doutorado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Liliane Schier de Lima
Doutorado em Química
AlphaCarbo Industrial Ltda.

Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe
Doutorado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Mariane Hawerroth
Mestrado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

PONTA GROSSA

2022

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Agradeço a Deus por me guiar, iluminar e dar forças.

Ao meu companheiro Álex, por todo amor, auxílio, incentivo e apoio.

Agradeço a minha mãe e meus irmãos, por todo amor e por acreditarem em mim.

Ao meu pai, que já se foi, mas de algum lugar me protege e me dá forças, espero que esteja orgulhoso.

Sou grato minha orientadora professora Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli, por todas as oportunidades e pela confiança, pela paciência e generosidade em dividir seus conhecimentos e pelo exemplo de profissional.

A minha co-orientadora Liliane Schier de Lima, pelo entusiasmo, pela sugestão do trabalho e por disponibilizar os materiais e o laboratório da Alphacarbo.

A Mariane Hawerth por toda ajuda e conhecimentos compartilhados durante as pesquisas e por fazer parte da banca examinadora, sou muito grato.

Aos meus amigos, por me apoiarem durante todo o curso, pelo carinho e por tornarem esta jornada mais alegre.

A professora Erica Roberta Lovo Da Rocha Watanabe por compor a banca examinadora e pela ajuda durante minha formação.

A todos os professores pela dedicação e por todos os conhecimentos compartilhados.

A Alphacarbo e a CarboSolution por fornecerem as amostras.

A UTFPR pelo auxílio financeiro, pela concessão das instalações e materiais que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao Baja Gralha Azul e ao PET Engenharia Química por todo o conhecimento e oportunidades de fazer parte de uma equipe.

A todos que contribuíram de alguma forma para a conclusão da minha graduação em Engenharia Química.

RESUMO

PRINZ, F. Peterson. **Caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de resíduos de indústrias madeireiras**. 2022. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2022.

O setor têxtil possui grande relevância na conjuntura socioeconômica brasileira, gerando grandes volumes de efluentes e de composição variada, tendo corantes e metais como contaminantes mais preocupantes devido às suas características de alta solubilidade, nocividade e baixa degradabilidade. Os impactos ambientais assim como os resíduos industriais são abordados pelos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU). O objetivo 12 possui como meta garantir padrões de consumo e de produção sustentáveis até 2030, utilizando do conceito de economia circular, a qual propõe que os recursos extraídos da natureza mantenham alta circularidade nos processos de produção com a finalidade de extrair o máximo de seu valor e utilidade. Dentro deste contexto, o carvão ativado é utilizado amplamente no tratamento de efluentes, via adsorção para remoção de contaminantes, como corantes. O carvão ativado pode ser produzido a partir do resíduo da queima de biomassa em caldeiras, o qual possui alto teor de material não queimado com caráter carbonáceo, passível de ativação. Assim, o objetivo geral desse trabalho foi caracterizar avaliar a cinética de adsorção do corante Amarelo Reafix B8G (ARB8G) pelo resíduo de caldeira, assim como o carvão ativado produzido a partir do mesmo por meio de ativação física. A metodologia foi baseada nos estudos de Silva (2019) e nas análises de caracterização do controle de qualidade da indústria Alphacarbo. O material precursor e o carvão ativado se mostraram muito eficiente na remoção do corante, obtendo $13,59 \text{ mg.g}^{-1}$ e $13,00 \text{ mg.g}^{-1}$ de remoção respectivamente, e ambos apresentaram melhor ajuste no modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A partir destes resultados, e tendo em vista que o resíduo de caldeira é um material subaproveitado e de baixo custo, conclui-se que esta substância apresenta significativo potencial para ser aplicado como material alternativo na produção de carvão ativado e posteriormente empregado no tratamento de efluentes contendo corantes.

Palavras-chave: carvão ativado; corante; resíduo de caldeira.

ABSTRACT

PRINZ, F. Peterson. **Characterization and application of active work produced from wood industry residues**. 2022. 71 p. Bachelor's Degree Completion Work in Chemical Engineering - Federal Technological University of Paraná. Ponta Grossa, 2022.

The textile sector has great relevance in the Brazilian socioeconomic context, generating large volumes of effluents and of varied composition, with dyes and metals as the most worrying contaminants due to their characteristics of high solubility, harmfulness and low degradability. Environmental impacts as well as industrial waste are addressed by the United Nations (UN) Sustainable Development Goals (SDGs), which included them in the 2030 Agenda, more specifically in goal 12, which aims to ensure consumption and production standards sustainable by 2030, substantially reduce waste generation through prevention, reduction, recycling and reuse, using the circular economy concept that proposes that resources extracted from nature maintain high circularity in production processes in order to extract the maximum of its value and utility, with the intention of eliminating the concept of waste and creating a cyclical flow of resources. Within this context, activated carbon is widely used in the treatment of effluents, via adsorption to remove contaminants, such as dyes. Activated carbon can be produced from the residue of biomass burning in boilers, which has a high content of unburned material with a carbonaceous character, subject to activation. Thus, the general objective of this work was to characterize and evaluate the adsorption kinetics of Reafix Yellow B8G (ARB8G) by the boiler residue, as well as the activated carbon produced from it through physical activation. The methodology was based on the studies by Silva (2019) and on the characterization analyzes of the quality control of the Alphacarbo industry. The precursor material and activated charcoal were found to be very efficient in removing the dye, obtaining 13.59 mg.g^{-1} and 13.00 mg.g^{-1} of removal, respectively, and both demonstrated better in the adjusted kinetic model of pseudo-second order. From these results, and bearing in mind that boiler waste is an underutilized and low-cost material, it is concluded that this substance has significant potential to be applied as an alternative material in the production of activated carbon and later used in the treatment of effluents containing dyes.

Keywords: active charcoal; dye; residue boiler.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Grupos funcionais presentes na estrutura química do corante Amarelo Reafix B2R: (a) azo, (b) vinilsulfona, (c) monoclorotriazina e (d) sulfonato.....	18
Figura 2: Estrutura química do corante amarelo reativo.....	18
Figura 3: Adsorção em superfície contendo regiões com sítios homogêneos e heterogêneos.	25
Figura 4: Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	30
Figura 5: Microscopia de varredura eletrônica do resíduo aumentada em 250x(a) e 1000x(b).....	37
Figura 6: Microscopia de varredura eletrônica do carvão ativado aumentada em 250x (a) e 1000x(b).....	38

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Propriedades físico-químicas do corante amarelo reativo.....	17
------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados das análises de caracterização	36
Tabela 2: Resultados dos parâmetros obtidos para modelos cinéticos.....	48
Tabela 3: Comparação dos resultados de q_e	48
Tabela 4: Quantidade de corante adsorvido por diferentes tipos de biossorvente....	49
Tabela 5: Amostragem de matéria-prima	68

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Resultado do teste de carga zero	39
Gráfico 2: Curva de calibração construída a partir de soluções sintéticas de corante	40
Gráfico 3: Resultados do teste de influência do pH na remoção do corante	41
Gráfico 4: Remoção do corante com o resíduo em pH natural da solução	42
Gráfico 5: Remoção do corante com o carvão ativado em pH natural da solução	43
Gráfico 6: Remoção do corante com o resíduo em pH 2 da solução	44
Gráfico 7: Remoção do corante com o carvão ativado em pH 2 da solução	44
Gráfico 8: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) em pH natural da solução utilizando o resíduo	46
Gráfico 9: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) em pH natural da solução utilizando o carvão ativado	46
Gráfico 10: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) em pH 2 utilizando o resíduo	47
Gráfico 11: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) em pH 2 utilizando o carvão ativado	47

LISTA DE ABREVIATURAS

ARB8G	Amarelo Reafix B8G
CA	Carvão Ativado
PVC	Policloreto de vinila

LISTA DE SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
IAEG-SDG	Inter-Agency Expert Group on SDG Indicators
IAT	Instituto Água e Terra
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia de varredura eletrônica
NLM	National Library of Medicine
NR	Norma Regulamentadora
ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
PNRS	Plano Nacional de resíduos sólidos
PSTA	Processos de Separação e Tecnologia Ambiental
SDG	Sustainable Development Goals
SEMAG	Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Guarapuava

LISTA DE ACRÔNIMOS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
ONU	Organização das Nações Unidas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Efluentes da indústria têxtil	16
3.1.1	Corante Amarelo Reafix B8G	17
3.2	Resíduos de caldeiras	18
3.3	Carvão ativado	20
3.3.1	Porosidade	22
3.4	Adsorção	23
3.4.1	Cinética de Adsorção	25
<u>3.4.1.1</u>	<u>Modelo de pseudo-primeira ordem</u>	<u>26</u>
<u>3.4.1.2</u>	<u>Modelo de pseudo-segunda ordem</u>	<u>27</u>
3.5	Objetivos de desenvolvimento Sustentável	27
3.6	Economia circular	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Análises de caracterização	31
4.1.1	Determinação do número de iodo	31
4.1.2	Análise de umidade	32
4.1.3	Análise de Cinzas totais	33
4.2	Análises de avaliação do potencial de adsorção	33
4.2.1	Preparo do adsorvente	33
4.2.2	Preparo de soluções.....	34
4.2.3	Ponto de carga zero	34
4.2.4	Curva de calibração.....	34
4.2.5	Influência do pH na remoção do corante	35
4.2.6	Teste cinético	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Análises de caracterização	36
5.1.1	Microscopia de varredura eletrônica.....	37
5.2	Análises de avaliação do potencial de adsorção	38
5.2.1	Ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	38
5.2.2	Curva de calibração.....	40
5.2.3	Influência do pH na remoção do corante	41
5.2.4	Teste cinético	42
5.2.5	Modelos cinéticos	45
6	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS	51

ANEXO A - Fator de Correção (D) – Curva de Correção para ensaio de número de lodo	59
ANEXO B - PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES	61
ANEXO C - AMOSTRAGEM	66

1 INTRODUÇÃO

Com a revolução industrial, as tecnologias e inovações de processos industriais tiveram um crescimento expressivo, proporcionando o desenvolvimento de produtos de qualidade em larga escala, além de geração de empregos e crescimento da economia mundial. Contudo, aliado a isso, surgiu a preocupação com o consumo de recursos naturais e como seriam tratados os resíduos gerados no processo, o que conseqüentemente levou à discussão quanto aos impactos ambientais e como afetavam a saúde humana, pois a médio e longo prazo os impactos das atividades industriais podem ser prejudiciais ao meio ambiente e a vida dos seres humanos.

A produção mais limpa e a redução, reciclagem e reuso de resíduos foram discutidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), que os incluiu nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e na Agenda 2030. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável são um apelo global à ação para acabar com a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima e garantir que as pessoas, em todos os lugares, possam desfrutar de paz e de prosperidade. O objetivo 12 tem como meta garantir padrões de consumo e de produção sustentáveis até 2030, reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da Economia Circular e suas ações de prevenção, redução, reciclagem e reuso de resíduos (SILVA, 2018). A economia circular propõe que os recursos extraídos da natureza mantenham alta circularidade nos processos de produção com a finalidade de extrair o máximo de seu valor e utilidade por meio da distinção dos ciclos técnicos e biológicos, tendo a intenção de eliminar o conceito de lixo e criar um fluxo cíclico dos recursos (SEHNEM, *et al.* 2020).

Nesse contexto, o resíduo estudado neste trabalho são as cinzas, geradas em grandes quantidades pela queima de biomassa em caldeiras industriais. Conforme Martini *et al.* (2017) em plantas industriais que utilizam biomassa como fonte de alimentação das máquinas geradoras de vapores, o material de natureza carbonácea conhecido como cinzas ou resíduo de caldeira tem como principal destino os aterros industriais. Entretanto, alguns tipos de cinzas podem conter alto teores de material carbonáceo não queimado, propiciando ao resíduo características adsorventes, podendo ser utilizado como material precursor para o preparo de carvão ativado e posteriormente empregado na remoção de contaminantes de natureza tóxica (CACURO, 2015).

O efluente oriundo de indústrias têxteis, pode possuir em sua composição corantes e metais como contaminantes mais preocupantes devido às suas características de alta solubilidade, nocividade e baixa degradabilidade (HOLKAR, 2016). Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) o setor têxtil possui grande relevância na conjuntura socioeconômica do país, compreendendo mais de 33 mil empresas espalhadas pelo território nacional, gerando grandes volumes de efluentes de composição bem variada.

Dessa forma, tendo em vista a necessidade de novas aplicações para resíduos originários dos processos industriais citados anteriormente, aliados aos conceitos de Economia Circular e os ODS, esse estudo propôs a caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de resíduos de indústrias madeireiras para a adsorção do corante Amarelo Reafix B8G (ARB8G), muito utilizado na indústria têxtil e presente nos efluentes gerados pelo setor.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Caracterizar e avaliar o potencial de adsorção do corante Amarelo Reafix B8G pelo resíduo de caldeira de indústrias madeireiras, assim como pelo carvão ativado produzido a partir do mesmo.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o resíduo de caldeira com análises de umidade, teor de cinzas, número de iodo e microscopia de varredura eletrônica (MEV);
- Caracterizar o carvão ativado produzido com o resíduo de caldeira, com análises de umidade, teor de cinzas, número de iodo e microscopia de varredura eletrônica (MEV);
- Determinar o ponto de carga zero do resíduo e do carvão ativado;
- Avaliar a influência do pH na cinética de adsorção dos dois materiais em estudo.
- Avaliar a adsorção de corante Amarelo Reafix B8G utilizando o resíduo por meio de teste cinético por tempo de contato;
- Avaliar a adsorção de corante Amarelo Reafix B8G utilizando o carvão ativado produzido por meio de teste cinético por tempo de contato;
- Determinar experimentalmente qual modelo cinético descreve melhor o processo de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Efluentes da indústria têxtil

O setor têxtil possui grande relevância na conjuntura socioeconômica do país, segundo a Associação Brasileira de Indústrias Têxteis (ABIT, 2017) o setor têxtil possui mais de 33 mil empresas espalhadas pelo território nacional, as quais geram grandes volumes de efluentes de composição bem variada vindas de diversas etapas do processo.

A cadeia de produção de uma indústria têxtil se inicia com o manuseio das fibras a seco, as fibras utilizadas podem ser de origem natural, como lã, juta e algodão, ou sintética, como náilon e poliéster. Após o manuseio as fibras seguem para a fiação, em seguida para a tecelagem plana e acabamento. Na sequência, são iniciados os processos de beneficiamento via úmida, que compreendem as etapas de mercerização, alcalinização, purga, alvejamento químico e tingimento (ABIT, 2017). O processamento por via úmida, de forma geral, requer grande quantidade de água, gerando grandes volumes de efluentes (SIDDIQUE, *et al.*, 2017) que apresentam forte coloração por conta da utilização de diversos corantes, como também apresentam características específicas devido o emprego de produtos químicos usados como auxiliares durante todo o processo (ALMEIDA, 2015).

A maioria dos poluentes encontrados em efluentes têxteis são produtos químicos que, ao serem descartados sem tratamento em corpos hídricos, alteram as propriedades físico-químicas do meio (HOLKAR, *et al.*, 2019). Esses efluentes possuem alta concentração de matéria orgânica, proporcionando condições ideais para que bactérias heterotróficas possam se multiplicar rapidamente nos corpos hídricos, comprometendo a sobrevivência de seres aquáticos devido à competição por oxigênio (SPERLING, 2014). Os corantes presentes prejudicam a penetração de luz, comprometem a fotossíntese e consequentemente a quantidade de oxigênio dissolvido (HOLKAR, *et al.*, 2019). Além desses efeitos, efluentes têxteis podem apresentar potencial carcinogênico e mutagênico (MUTHU, 2017).

Os corantes e os metais, são os contaminantes mais preocupantes em efluentes têxteis, devido às suas características de alta solubilidade, nocividade e baixa degradabilidade (HOLKAR, *et al.*, 2019). Devido à alta complexidade e grande variedade e concentração desses compostos, não há um método universalmente

utilizado para o tratamento de efluentes contendo corantes. Entretanto, sabe-se que a remoção de corantes se deve principalmente aos métodos físico-químicos, enquanto os biológicos atuam na remoção de matéria orgânica biodegradável dissolvida (HOLKAR, *et al.*, 2019; SPERLING, 2014), contribuindo para adequação às especificações de descarte definidas por órgãos reguladores, tal como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o Instituto Água e Terra (IAT) órgão seccional do estado do Paraná e Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Guarapuava (SEMAG).

3.1.1 Corante Amarelo Reafix B8G

O corante Amarelo Reafix B8G é um corante reativo, azo e aniônico (SILVA, 2019). De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), o corante possui natureza azo, nocivo a organismos de ambiente aquático, podendo causar efeitos adversos a longo prazo. Seguindo determinações legais (FISPQ, 2008) recomenda-se a disposição dos resíduos a partir de incineração ou depósitos em aterro, devido sua resistência à biodegradação. O Quadro 1 fornece mais informações físico-químicas do composto.

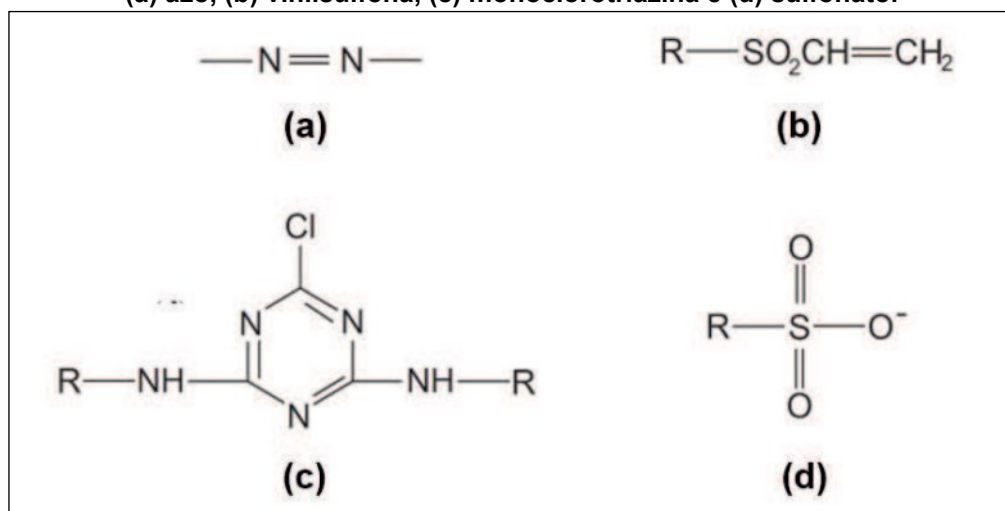
Quadro 1: Propriedades físico-químicas do corante amarelo reativo.

Nome químico ou genérico	Sódio 7-[[2-[(aminocarbonil)amino]-4-[[4-[[5-amino-4-sulfo-2-[(4-sulfox)etil]sulfonil]fenil]azo]fenil]amino]-6-Cloro-1,3,5-triazin-2-il]amino]fenil]azo]-1,3,6-naftalenotrisulfonato
Massa molecular	1160,50 g.mol ⁻¹
Grupo cromóforo	Azo
Estado físico	Sólido
Cor	Castanho avermelhado
Odor	Inodoro
pH	6,8 (20 g.L ⁻¹)
Densidade	694 kg.m ⁻³
Solubilidade (em água)	100 g.L ⁻¹ a 30 °C

Fonte: Silva (2019)

Na estrutura química do corante é possível identificar alguns agrupamentos como grupos azo (N=N) ligados a anéis aromáticos, grupos sulfonato (SO₃⁻), e os reativos monoclorotriazina e vinilsulfona, especificados na Figura 1.

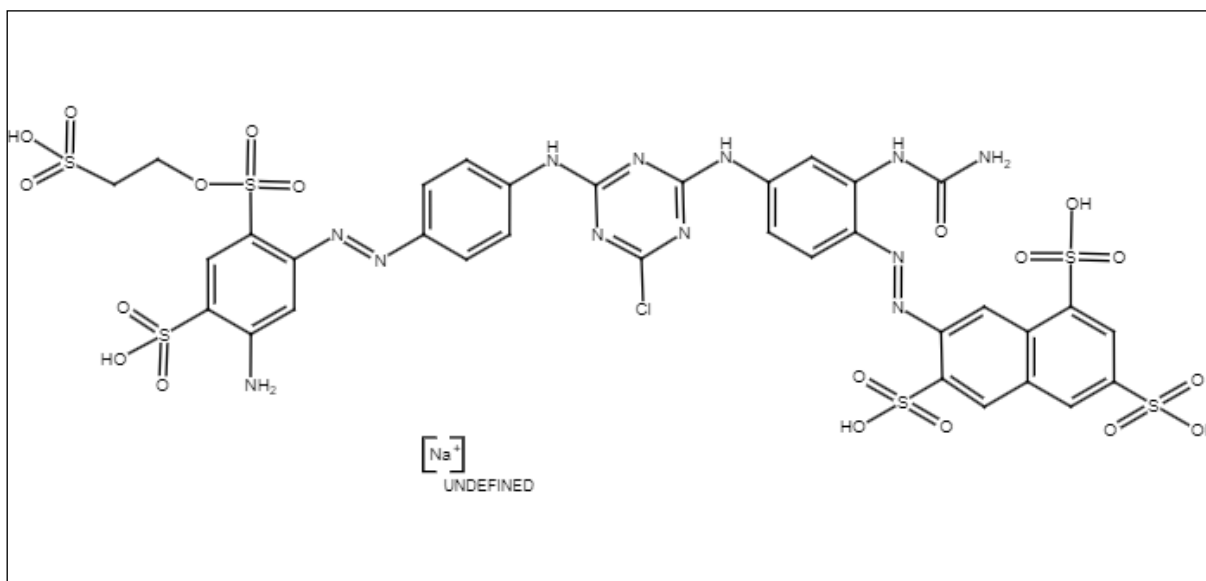
Figura 1: Grupos funcionais presentes na estrutura química do corante Amarelo Reafix B2R: (a) azo, (b) vinilsulfona, (c) monoclorotriazina e (d) sulfonato.



Fonte: Silva (2019)

A estrutura química do corante ARB8G está representada na Figura 2, assim como a presença dos grupos funcionais supracitados.

Figura 2: Estrutura química do corante amarelo reativo.



Fonte: NLM (2021)

3.2 Resíduos de caldeiras

De acordo com a norma regulamentadora (NR 13, 1996), “Caldeiras a vapor são equipamentos destinados a produzir e acumular vapor sob pressão superior à atmosférica, utilizando qualquer fonte de energia, excetuando-se os refervedores e

equipamentos similares utilizados em unidades de processo”. Como fonte de energia pode ser usado combustíveis como: lenha, óleo derivados de petróleo, gás natural e biomassa (MARTINI, *et al.*, 2017).

O uso de combustíveis fósseis na geração de vapor demonstra elevada eficiência. Contudo, seu consumo pode agravar problemas ambientais sérios como a emissão de dióxido de carbono, o qual colabora com o efeito estufa e deve ter sua emissão diminuída (EICHNER, PETHIG, 2017).

A utilização de biomassa como combustível apresenta vantagens algumas vantagens, como: fonte de energia renovável, substituição de combustíveis fósseis, grande quantidade e baixo custo, redução de resíduos de biomassa (MARTINI, *et al.*, 2017) e diminuição de emissões tóxicas quando comparadas às emissões provenientes da queima dos combustíveis fósseis como o carvão (VASSILEV, *et al.*, 2015).

As biomassas utilizadas como combustíveis em caldeira podem ser provenientes de madeira, algas, resíduos, plástico (DIMITRIADIS, BEZERGIANNI, 2017), palha agrícola (CHEN, *et al.*, 2016), casca de cenoura, folhas de samambaia (SERAFIN, *et al.*, 2017), entre outros. A baixa qualidade do combustível pode causar problemas durante o processo de combustão, como a formação de escória e deposição de cinzas (FELDMEIER, 2019).

As cinzas podem ser classificadas como um resíduo sólido industrial e sem potencial energético (IBA, 2019). De acordo com a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), que propõe a prática de hábitos de consumo sustentável, além de visar o gerenciamento dos resíduos sólidos gerados no país, incentivando à reciclagem e à reutilização, e promovendo a responsabilidade compartilhada, assim como a logística reversa, um resíduo sólido é:

“material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe 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 técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.” (PNRS, 2010)

As cinzas de caldeiras possuem algumas aplicações, além da disposição final em aterros industriais, como componente de composição na produção de cimentos, em função de suas propriedades inertes (HANSTED, 2020). Alguns estudos também

sugerem a utilização na correção da acidez do solo, pois de uma maneira geral as cinzas possuem pH básico, e como fertilizante agrícola, conforme a presença de micro e macronutrientes (CACURO, WALDMAN, 2015; SIMIONI *ET AL.*, 2018; HANSTED, 2020).

A Escória ou também chamada de cinza grossa (*slag* ou *boiler slag*), são as cinzas originadas no processo de combustão ou gaseificação do carvão em grelhas fixas e móveis. Geralmente com granulometria grosseira e blocos sinterizados, contendo consideráveis teores de carbono não queimado (SILVEIRA, 2015). Apesar dessa definição ser aplicada para combustão de carvão mineral, pode ser aplicada em estudos que tratam da utilização de carvões obtidos da biomassa (FELDMEIER, 2019; JENKINS, 1998).

A cinza grossa possui alto teor de carbono não queimado e pode ser utilizada como precursor para a produção de carvão ativado, pois, segundo Hansted (2020), um bom material precursor é aquele que possui um elevado teor de carbono em sua composição e os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos.

Nesse cenário, a proposta de produção de carvão ativado a partir de resíduo de caldeira se mostra relevante pois, além do baixo custo, o material precursor não é retirado da natureza, o processo de transformação em carvão ativado ainda evita que o mesmo seja disposto no meio ambiente podendo causar riscos ambientais (MARTINI, *et al.*, 2017).

3.3 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material que apresenta alta capacidade de adsorção, sendo utilizado para o tratamento de água e efluentes. Entretanto, a fabricação desses adsorventes por vezes é de alto custo devido à origem e o valor da matéria-prima (WERLANG *et al.*, 2013). Aliado a isso, tem-se também perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, tornando sua utilização, muitas vezes, onerosa. Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na produção de carvão ativado (GONÇALVES, 2007; AUTA, HAMEED, 2011).

Em busca de uma produção mais limpa e uma diminuição de gastos durante o processo de produção, diferentes materiais agrícolas podem ser utilizados na produção de carvão ativado, tais como: grãos defeituosos de café (RAMOS *et al.*, 2009), torta de oliva (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005), caroço e casca de nozes (AYGÜN *et al.*, 2003), caule de algodão (DENG *et al.*, 2011) e cinzas de caldeira (MARTINI *et al.*, 2017), dentre outros.

O CA é preparado a partir de um material carbonáceo poroso, não grafitico e que apresenta uma forma microcristalina, o qual é processado para aumentar a porosidade interna (CLAUDINO, *et al.*, 2003). Materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser convertidos em CA, como: madeira, hulha, lignina, casca de coco, grão de café, bambu, quitosana, entre outros, (RAMOS, *et al.*, 2009). Sua capacidade adsorvente é resultante da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (GUILARDUCI, *et al.*, 2016). Os CA possuem uma ampla aplicação, podem ser utilizados como materiais adsorventes no tratamento de água, no controle da emissão de poluentes, na purificação e armazenamento de gases, catalisadores e suportes catalíticos (SCHETINO, *et al.*, 2007; OLIVARES-MARÍN, *et al.*, 2006).

A produção de CA envolve duas etapas: a carbonização do precursor em atmosfera inerte e a ativação do material carbonizado (RAMOS, *et al.*, 2009). Para a etapa de carbonização o precursor passa por um tratamento térmico (pirólise) do sob atmosfera inerte à temperatura, normalmente, superior a 473 K (470 °C). Essa etapa tem a função de preparação do material na qual se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), resultando em uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior (WIGMANS, 1989). A ativação consiste na retirada de componentes que possam obstruir os poros, como: alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos (ROCHA, *et al.*, 2006). Os carvões podem ser ativados por processos físicos, químicos ou combinação dos dois métodos (RAMOS, *et al.*, 2009).

A ativação física é realizada em altas temperaturas, entre 800 a 1.100 °C, sob fluxo de gases oxidantes como vapor d'água, dióxido de carbono ou uma mistura desses gases. A ativação química consiste na impregnação do material ainda não pirolisado com agentes desidratantes, como cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de sódio e posteriormente são carbonizados em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400 e 900 °C (BAG, TEKIN, KARAGOZ, 2020).

3.3.1 Porosidade

Porosidade é uma das características mais relevantes para a avaliação da capacidade de adsorção do carvão ativado (HEYLMANN, 2021). Logo, a distribuição e o tamanho de poro são parâmetros de grande relevância para o estudo da porosidade, uma vez que estão relacionados à área superficial apresentada pelo material. A existência de poros no carvão ativado é consequência de uma complexa estrutura formada através de um aglomerado de camadas irregulares de carbono, formadas no processo de incineração (LIMA, 2014).

Com a finalidade de classificar o tamanho dos poros a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1997) construiu três principais grupos que estão de acordo com o diâmetro dos poros presentes no carvão ativado:

- Microporos: apresentam um diâmetro médio ($\phi < 2 \text{ nm}$); contribuem para grande parte da área superficial específica que é responsável pela alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas;
- Mesoporos: apresentam diâmetro médio ($2 < \phi < 50\text{nm}$); são importantes para a adsorção de moléculas grandes, como as de corantes, e também são responsáveis por grande parte da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos;
- Macroporos: apresentam diâmetro ($\phi > 50\text{nm}$); contribuem muito pouco para a adsorção. Deste modo, sua principal função é servir como meio de transporte para as moléculas menores.

Segundo Bansal e Goyal (2015), os microporos constituem uma grande área superficial, cerca de 95% da área superficial total do carvão ativado, e determinam em grande medida a capacidade de adsorção de um determinado carvão ativado, enquanto os mesoporos contribuem com cerca de 5% da área total da superfície do carbono. Os macroporos não são de importância considerável para o processo de adsorção em carvões ativados, pois sua contribuição para a área superficial não excede $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$, entretanto eles agem como condutores para a passagem de moléculas de adsorvato para os micros e mesoporos.

Existem diferentes técnicas para caracterização da distribuição dos poros, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais empregadas, onde a distribuição de tamanho ou volume de poros em função do diâmetro é calculada a

partir da pressão relativa, na qual os poros são preenchidos por meio da condensação de um gás (SHEN, 2003). Outra forma de determinação pode ser realizada através de testes utilizando Iodo para microporosidade e testes empregando Azul de Metileno para mesoporosidade (MOCELIN, 2007).

3.4 Adsorção

As tecnologias empregadas em tratamentos para a remoção de compostos orgânicos em efluentes aquosos são processos biológicos, incineração, oxidação e adsorção. Cada processo tem suas vantagens e desvantagens, porém os métodos de incineração, oxidação e processos biológicos geralmente são caros e não conseguem alcançar os limites estabelecidos para a concentração do efluente descartado nos corpos d'água de adsorção, tornando a adsorção um método é mais efetivo para o tratamento de efluentes (LUZ *et al.*, 2012).

A adsorção é uma operação que se baseia em transferência de massa, a qual descreve a habilidade de alguns sólidos em concentrar em sua superfície determinadas substâncias em meio líquido ou gasoso, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Quanto maior a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (NASCIMENTO, 2020). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula chama-se adsorvente ou adsorbente. Os dois tipos principais de adsorção são a física e a química (NASCIMENTO, 2020; PAZ, GARNICA, CURBELO, 2018).

Segundo Nascimento *et al.* (2020) dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, também chamada de fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às interações eletrostáticas e de Van der Waals, o que compreende as interações de polarização, tipo dipolos permanente, dipolos induzido e quadrupolo. Na adsorção química, ou quimissorção, apresenta ligações mais fortes do que a fisissorção, onde ocorre compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato. Esse fenômeno faz com que a adsorção perca suas características puramente físicas, passando a haver ligações covalentes

ou iônicas entre os constituintes do processo adsorptivo (PAZ, GARNICA, CURBELO, 2018).

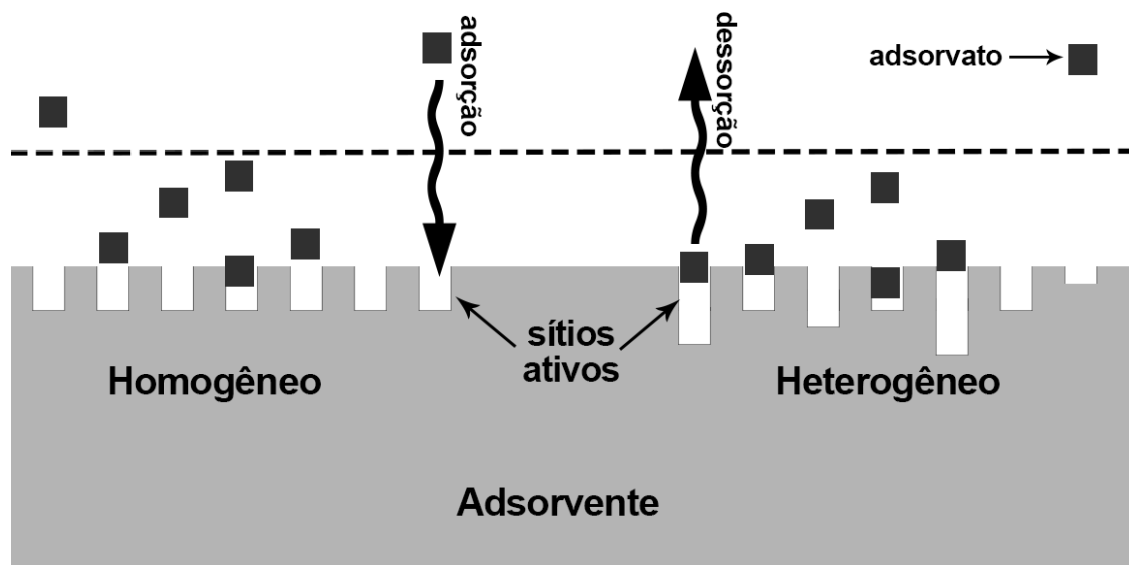
O processo de adsorção pode ser influenciado por vários fatores, tais como: temperatura, natureza e concentração do adsorbato, natureza do adsorvente e seu estado de agregação, pH, tamanho de partícula, tempo de contato e velocidade de agitação (NASCIMENTO, 2020).

Quando um sistema adsorbato-adsorvente não apresenta variação na concentração da fase fluida, por maior que seja o tempo de contato entre o adsorvente e a espécie a ser adsorvida, é considerado que o sistema está em equilíbrio. Este equilíbrio de fases pode ser representado graficamente por curvas a temperatura constante que relacionam os dados entre a concentração do adsorbato e a massa do adsorvente, denominadas isotermas de adsorção (PAZ, GARNICA, CURBELO, 2018).

Fundamentalmente, isotermas de adsorção são curvas descritas por equações matemáticas advindas de modelos físicos de sistemas de adsorção e geralmente resultantes de observações experimentais à temperatura constante. A interpretação destas equações fornece informações como o tipo de adsorção, a quantidade de substância que poderá ser adsorvida e, conseqüentemente, a viabilidade do processo (MILHOMEN, 2021).

A afinidade entre o adsorbato e o adsorvente, bem como o mecanismo de adsorção adotado e as propriedades individuais do substrato, tais como a homogeneidade da superfície e os parâmetros de porosidade, são fatores que influenciam na escolha do modelo certo de adsorção para cada evento (LOWELL, 2004), tornando as curvas bem específicas. Na Figura 3 pode ser visto o processo de adsorção nos sítios ativos de uma superfície em uma região homogênea e em uma região heterogênea, assim como o filme formado pelas moléculas adsorvidas e o processo de dessorção.

Figura 3: Adsorção em superfície contendo regiões com sítios homogêneos e heterogêneos.



Fonte: Adaptado de Milhomen (2021)

Os materiais adsorventes em geral são amplamente utilizados em laboratórios e indústrias nas etapas de purificação, desintoxicação, desodorização, filtração, decoloração, modificação de sabor e concentração de uma grande variedade de matrizes líquidas e gasosas. A sua ampla utilidade é justificada pelas suas características de baixa reatividade térmica; resistência e baixa susceptibilidade à ataques químicos e à variação de pH no meio; capacidade de regeneração; estrutura quimicamente inerte; alta permeabilidade; e a considerável capacidade de adsorção de substâncias devido a sua elevada porosidade interna (ALMEIDA, 2021).

Contudo, o alto custo dos materiais atualmente disponíveis para uso comercial acaba se tornando uma barreira para a aplicação de técnicas que envolvam o uso de adsorventes pelas indústrias (ALMEIDA, 2021). Desta forma, o desenvolvimento de materiais adsorventes mais eficientes ou de menor custo tem sido de grande interesse de diversas pesquisas e desenvolvimento.

3.4.1 Cinética de Adsorção

A avaliação da cinética de adsorção permite determinar a velocidade com que as moléculas de adsorvato são adsorvidas pelo material adsorvente, assim como, o tempo de equilíbrio do sistema. Este, se refere ao tempo de residência necessário para que a adsorção ocorra completamente (HO; MCKAY, 1998)

A partir de equações matemáticas, denominadas modelos cinéticos, é possível determinar a taxa de adsorção. Na literatura são encontrados diversos modelos, os quais podem ser classificados em modelos difusivos de adsorção e modelos de reação em superfície. Os modelos difusivos de adsorção consideram basicamente efeitos de transferência de massa no meio reacional, como por exemplo a difusão do adsorvato no filme na fase líquida em torno da partícula de adsorvente (SILVA, 2019).

Os modelos de reação em superfície consideram que a cinética da adsorção é limitada somente pela reação química na superfície, desconsiderando as etapas difusivas. Dentro desta classificação, os principais modelos mais utilizados são: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A identificação do modelo que melhor descreve o sistema de adsorção sob investigação é feita a partir do ajuste destes modelos aos dados cinéticos experimentais (SILVA, 2019).

Para utilizar estes modelos é necessário determinar a quantidade de adsorvato na fase sólida, dada pela Equação 1:

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m_s} \quad (1)$$

Em que:

q : quantidade de adsorvato na fase sólida (mg.g^{-1});

V : volume da solução (L);

C_0 : concentração inicial de adsorvato em solução (mg.L^{-1});

C_t : concentração de adsorvato em solução, (mg.L^{-1});

m_s : massa de adsorvente (g).

3.4.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Descrito inicialmente por Lagergren em 1898, para descrever sistemas de adsorção líquido-sólido o modelo de pseudo-primeira ordem é baseado na capacidade de adsorção dos sólidos. O modelo assume que a “velocidade de remoção do adsorvato em função do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos no sólido”, e pode ser representado pela Equação 2, ou sua forma linearizada pela Equação 2.1.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t \quad (2.1)$$

Sendo, k_1 a constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_t a quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1}) em um dado tempo t (min) e q_e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}).

3.4.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem também se baseia na capacidade de adsorção da fase sólida e está associado a sistemas onde a taxa de adsorção/dessorção é a etapa limitante do processo adsorativo. Neste modelo, considera-se que “a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO; MCKAY, 1999). O modelo é representado pela Equação 3 e sua forma linearizada na Equação 3.1.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (3.1)$$

Sendo que k_2 é a constante cinética do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

3.5 **Objetivos de desenvolvimento Sustentável**

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS):

“[...] são um apelo urgente à ação de todos os países - desenvolvidos e em desenvolvimento - em uma parceria global. Eles reconhecem que a erradicação da pobreza e outras privações deve ser acompanhada de estratégias que melhorem a saúde e a educação, reduzam a desigualdade e estimulem o crescimento econômico - ao mesmo tempo que enfrentamos as mudanças climáticas e trabalhamos para preservar nossos oceanos e florestas.” (ONU,2015)

Em 2018 o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea) dedicou-se a coordenar o processo governamental de adaptação das metas estabelecidas pela Organização das Nações Unidas (ONU) às prioridades do Brasil, considerando as estratégias, planos e programas nacionais e os desafios do país para garantir o desenvolvimento sustentável na próxima década. Em seu relatório o Ipea apresenta proposta de adequação das metas globais à realidade brasileira e em sintonia com a sua missão de fornecer suporte técnico e institucional às ações governamentais para a formulação e reformulação de políticas públicas e programas nacionais de desenvolvimento (SILVA, 2018).

Em escala global, os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e as metas a serem atingidas são acompanhados e revisados a partir de um conjunto de indicadores, os quais foram desenvolvidos pelo Grupo Interagencial de Peritos sobre os Indicadores dos ODS (*Inter-Agency Expert Group on SDG Indicators – IAEG-SDG*). Esses indicadores foram analisados e validados pela Comissão de Estatística das Nações Unidas.

As metas e os indicadores globais tem como função assegurar a coordenação, a comparabilidade e o monitoramento dos progressos dos países em relação ao alcance dos ODS, por parte da ONU. O acompanhamento permite identificar os países e as áreas temáticas que necessitam de maior assistência dos organismos internacionais e de maior cooperação para o desenvolvimento (SILVA, 2018).

O objetivo 12 tem como finalidade assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis, o qual possui 12 metas a serem atingidas. No Brasil, a meta 12.4 menciona que até 2020, o objetivo é “alcançar o manejo ambientalmente adequado dos produtos químicos e de todos os resíduos, ao longo de todo o ciclo de vida destes, de acordo com os marcos internacionalmente acordados, e reduzir significativamente a liberação destes para o ar, água e solo, para minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente”, bem como a meta 12.5 tem como objetivo, até 2030, reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da Economia Circular e suas ações de prevenção, redução, reciclagem e reuso de resíduos (SILVA, 2018).

3.6 Economia circular

Com o desenvolvimento da economia mundial, a humanidade vem enfrentando diversos problemas, como exaustão de recursos, escassez de energia, destruição ecológica, poluição ambiental, aquecimento global e extinção de muitas espécies. Devido esses problemas, o sistema de desenvolvimento atual passou a ser repensado na tentativa de estabelecer um novo sistema de desenvolvimento econômico que preserve a natureza (TIOSSI, SIMON, 2021). Dessa forma, a economia circular surgiu como uma melhor alternativa para substituir o modelo industrial atual.

A economia circular propõe um sistema fechado, onde a relação entre o uso de recursos e a geração de resíduos é de forma circular, mantendo o valor dos recursos extraídos e produzidos em circulação por meio de cadeias produtivas integradas (GHISELLINI; CIALANI; ULGIATI, 2016). Quanto ao destino de um material deixa de ser uma questão de gerenciamento de resíduos e se torna parte do processo de design de produtos e sistemas, eliminando assim o conceito de lixo e passando a enxergar a trajetória de cada material “do berço ao berço”, preservando e transmitindo seu valor dentro de um fluxo cíclico (WEBSTER, 2015; SEHNEM, PEREIRA, 2019).

Segundo Sehnem e Pereira (2019) “a economia circular é um sistema industrial intencionalmente reparador ou regenerativo, que traz benefícios operacionais e estratégicos, bem como um enorme potencial de inovação, geração de empregos e crescimento econômico”.

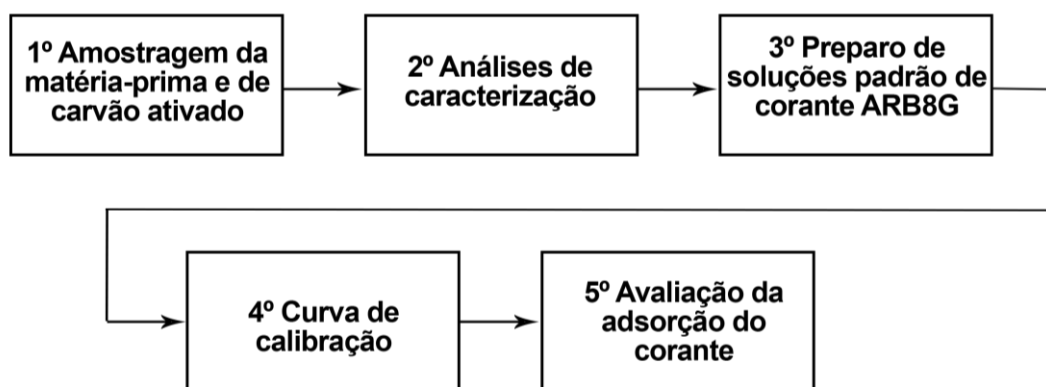
4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa teve caráter exploratório com abordagem qualitativa experimental e aplicada, analisando dados obtidos através de análises de caracterização do carvão ativado e estudando a aplicação de suas propriedades de adsorção em corante Amarelo Reafix.

As amostras de carvão ativado, assim como a matéria-prima para sua produção, foram obtidas através de empresas produtoras de carvão: Alphacarbo e Carbosolution, ambas sediadas em Guarapuava, no estado do Paraná, Brasil. O procedimento de amostragem realizado pela empresa, encontra-se em anexo a este trabalho.

Neste capítulo será abordado a metodologia experimental empregada para as análises de caracterização do material precursor e do carvão ativado, assim como o potencial de remoção por tempo de contato do corante Amarelo Reafix utilizando o carvão ativado. Os procedimentos utilizados basearam-se em estudos realizados por Silva (2019) que, assim como nesse trabalho, ocorreu sob orientação da Profa. Dra. Juliana M. T. de Abreu Pietrobelli, e em análises realizadas no controle de qualidade das empresas citadas anteriormente. O fluxograma apresentado na Figura 4 mostra a ordem em que ocorreram as análises.

Figura 4: Fluxograma dos procedimentos experimentais



Fonte: Autoria própria (2021)

Para realização do estudo cinético da adsorção, foram utilizados os laboratórios Laboratório de Operações Unitárias, Laboratório de Química Instrumental

e Laboratório de Processos de Separação e Tecnologia Ambiental (PSTA) localizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa e as análises de caracterização no laboratório de controle de qualidade da indústria carvoeira Alphacarbo localizada no município de Guarapuava – PR.

4.1 Análises de caracterização

As análises de caracterização foram realizadas pelo laboratório de qualidade da Alphacarbo, com objetivo de avaliar se o material precursor em questão pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, e se o carvão produzido é de boa qualidade. Foram testados, o resíduo, também conhecido como “casquinha” pelas indústrias do ramo madeireiro e o carvão ativado produzido pela empresa CarboSolution pelo método de ativação física da casquinha em fornos de ativação.

4.1.1 Determinação do número de iodo

A análise de determinação do número de iodo tem como objetivo determinar a adsorção de iodo em carvão ativado, baseado na quantificação em miligramas de iodo adsorvido por grama de carvão ativado.

O número de iodo é um relativo indicador da porosidade do carvão ativado. Para alguns tipos de carvões ativados o número de iodo pode ser usado como uma aproximação da área superficial, contudo existem muitas variáveis como a matéria-prima, as condições do processo e a distribuição de volume de poros que podem interferir nesse valor (Alphacarbo, 2020).

Para realizar a análise, as amostras foram peneiradas em uma malha 325 MESH, em seguida foram secas. Em um erlenmeyer de 250 ml, foi utilizado 2g de amostra com 10 ml de ácido clorídrico 5% (procedimento de preparo e padronização de soluções disponível em anexo), posteriormente foi agitado levemente e levado em ebulição por 30 ± 2 s em chapa de aquecimento, após esse período resfriou a mistura até atingir temperatura ambiente. Adicionou-se 50 ml de solução de iodo 0,1N agitando vigorosamente durante 30s, em seguida a mistura foi filtrada e titulada com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1N utilizando como indicador uma solução de

amido 0,5%. Com o volume de solução gasto na titulação, realizou-se os cálculos, utilizando a Equação 4:

Número de Iodo sem a correção da normalidade do filtrado residual.

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,4 * B * V_a)}{p} \quad (4)$$

Onde:

X/M = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

A = normalidade da solução de iodo padronizada multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93 e pelo volume usado de solução (50 ml);

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio padronizada multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

V_a = volume total de tiosulfato de sódio padronizada gasto na titulação, em ml;

P = massa da amostra de carvão.

O cálculo da normalidade do filtrado residual é obtido pela Equação 5.

$$C = \frac{N_2 * V_a}{25} \quad (5)$$

Onde:

C = normalidade do filtrado residual;

N₂ = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1N multiplicada pelo fator de correção da solução;

V_a = volume total gasto da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação, em ml;

O número de iodo (mg.g⁻¹) é obtido pela Equação 6.

$$I = \frac{X}{M} * D \quad (6)$$

Onde:

X/M = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

D = fator de correção da normalidade do filtrado residual que pode ser obtida através do Anexo A, utilizando o valor encontrado de C (normalidade do filtrado residual).

4.1.2 Análise de umidade

O método baseia-se na eliminação da água contida em um material sólido por meio da aplicação de calor, obtendo-se a determinação do conteúdo de umidade por

diferença de massa. A análise foi realizada por determinação em termobalança, onde, foi utilizado 3,0 g de amostra do resíduo ou do carvão ativado, espalhado o material no prato de secagem, selecionar a temperatura de 160°C, o equipamento apresenta no visor o valor total da umidade quando a amostra apresentar uma perda de umidade inferior a 0,1%.

4.1.3 Análise de Cinzas totais

A análise teve como objetivo determinar a porcentagem em massa de cinzas na composição da amostra. Se baseou na calcinação de uma amostra de carvão ativado, previamente seco, em uma mufla à temperatura de 750±25°C por um período de 6 à 12 horas, após esse período resfriou-se em um dessecador e realizou o cálculo utilizando a Equação 7.

$$C = \frac{(P_1 - P_2)}{m} * 100 \quad (7)$$

Onde:

C= porcentagem de cinzas na amostra (%);

P₁= Massa do cadinho vazio, em gramas (g);

P₂= massa do cadinho + cinzas, em gramas (g);

m= Massa da amostra utilizada, em gramas (g);

4.2 Análises de avaliação do potencial de adsorção

Para as análises de avaliação do potencial de adsorção dos materiais foi realizada a maceração para aumentar a superfície de contato e secagem do material a temperatura de 30°C em estufa com circulação e renovação de ar (SL 102 – SOLAB) para garantir a ausência de umidade.

4.2.1 Preparo do adsorvente

Para as análises de avaliação do potencial de adsorção dos materiais foi realizada a maceração para aumentar a superfície de contato e secagem do material a temperatura de 30°C em estufa com circulação e renovação de ar (SL 102 – SOLAB) para garantir a ausência de umidade.

4.2.2 Preparo de soluções

Para a realização dos experimentos, foram preparadas soluções aquosas de corante Amarelo Reafix B8G por diluição em água destilada. O ajuste de pH foi realizado por meio de soluções concentradas de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). O espectrofotômetro UV-Vis (N6000) foi utilizado para avaliação da concentração do corante em estudo.

4.2.3 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero é utilizado como um indicativo do valor de pH em que a superfície do material apresenta carga eletricamente nula (DEOLIN, 2013). Em erlenmeyers de 125 mL, foram colocados 0,05 gramas de resíduo ou carvão ativado e 25 mL de solução de NaCl 0,01 M com pH ajustado de 1 a 12. As amostras permaneceram em uma incubadora de agitação rotativa (Tecnal, TE-240), durante um período de 24 horas nas condições de 30°C e 150 rpm. Na sequência, foi realizado a leitura do pH das amostras.

4.2.4 Curva de calibração

O adsorvato selecionado para esta pesquisa é um corante da classe dos reativos que foi cedido por uma empresa química, localizada na região de São Paulo. As soluções aquosas serão preparadas a partir da dissolução do corante sólido em água destilada.

Para quantificar a concentração de corante em solução foi construída a curva de calibração, ou seja, a relação linear obtida pela concentração de soluções padrão de corante (0 a 125 mg.L⁻¹) e a absorvância correspondente, quando submetidas a espectrometria em Ultravioleta Visível (UV-Vis), realizando a leitura das soluções padrão no comprimento de onda de 425 nm, baseado no estudo de Silva (2019) que utilizou o mesmo corante, para construção da relação linear.

4.2.5 Influência do pH na remoção do corante

O teste de influência do pH foi utilizado para determinar a faixa de pH mais efetiva na remoção de corante utilizando o resíduo e o carvão ativado, bem como para avaliar a influência deste parâmetro no processo de adsorção. Para tal, as amostras foram preparadas com 0,05 g de resíduo ou carvão ativado e 25 mL da solução sintética de corante (75 mg.L^{-1}), em erlenmeyers de 125 mL. As amostras foram realizadas em duplicata. Com soluções concentradas de HCl e NaOH, foi feito o ajuste do pH das amostras nas faixas de 10, 6 e 2. As amostras permaneceram em uma incubadora de agitação rotativa (Tecnal, TE-240), durante um período de 1 hora a 30°C e 130 rpm. Finalizada esta etapa, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm para realizar a leitura em espectrofotômetro UV-Vis. Com este teste, foi possível quantificar a concentração que permaneceu na solução, determinando a taxa de remoção do corante para estas condições.

4.2.6 Teste cinético

A avaliação da adsorção do corante ARB8G pelo carvão ativado será feita a partir da determinação da quantidade de corante adsorvida pelo carvão em um determinado tempo. As análises foram realizadas em triplicata, preparando uma solução do corante e adicionando 0,15g de carvão ativado para pH natural e 0,025g para testes em pH 2. O ensaio foi realizado em agitador termostático, sob agitação de 130 rpm e temperatura de 30°C a pressão constante, após determinado tempo de contato as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 min, em seguida foram submetidas a espectrometria em Ultravioleta Visível (UV-Vis) no comprimento de onda 425 nm. Com os valores de absorbância, poderá ser calculado, por meio da curva de calibração, a concentração de corante que ainda resta na amostra e consequentemente a quantidade de corante adsorvida por grama de carvão ativado.

A partir dos resultados obtidos, foi possível determinar o modelo cinético que mais se adequa a reação, utilizando as formulas supracitadas no item 3.4.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir dos procedimentos abordados na metodologia em estudo, assim como a discussão dos mesmos.

5.1 Análises de caracterização

Os resultados referentes ao teste de número de iodo, teor de umidade e teor de cinzas para três resíduos diferentes e seus respectivos carvões ativados, estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados das análises de caracterização

Material	Número de iodo (mg.g ⁻¹)	Umidade (%)	Teor de cinzas (%)
Material precursor	Resíduo 1	370,14	7,62
	Resíduo 2	337,38	5,47
	Resíduo 3	267,40	11,42
Carvão ativado	CA 1	454,83	16,76
	CA 2	465,90	12,75
	CA 3	434,27	17,37

Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se que o processo físico de ativação realizado pela indústria CarboSolution, conferiu ao material um aumento no número de iodo, no qual esse parâmetro indica a quantidade de microporos na superfície do adsorvente, uma vez que o iodo é uma molécula pequena de aproximadamente 0,27 nm (BRANDÃO, 2020). Carvões com grande quantidade de microporos adsorvem moléculas de pequenos tamanhos como a do iodo. O aumento nos resultados do teste de iodo se deve a volatilização de substâncias que podem obstruir os poros e que ficam aderidas na superfície do adsorvente, resultando em carvões ativados com área superficial elevada (BORGES, 2015).

Os resultados de teores de cinzas, após o processo de ativação, menores que os teores do resíduo se deve ao fato do peneiramento na preparação do material,

parte das cinzas são retidas nesse processo, entretanto conforme mostra o estudo de Soares (1998) as cinzas não interferem no potencial de adsorção do carvão ativado, pois não possuem características adsorptivas.

Observa-se que o teor de umidade do carvão ativado é maior que do material precursor, isso se deve a segunda etapa do processo de ativação física, que é a etapa de passagem de gás oxidante onde normalmente é utilizado vapor de água.

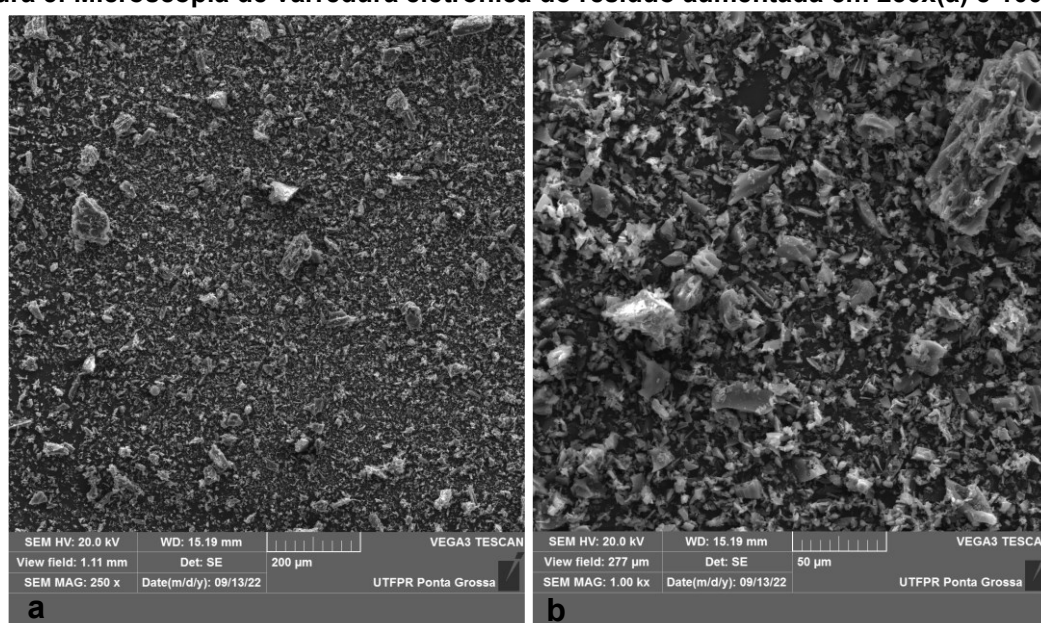
Portanto os valores encontrados mostram que o resíduo tem potencial adsorptivo e que o processo de ativação melhora esses resultados, levando à aplicação desse material para tratamento de resíduos.

A partir dos resultados das análises de caracterização, foi selecionado de forma aleatória, apenas um dos resíduos e seu respectivo carvão ativado para as demais análises e avaliação de adsorção.

5.1.1 Microscopia de varredura eletrônica

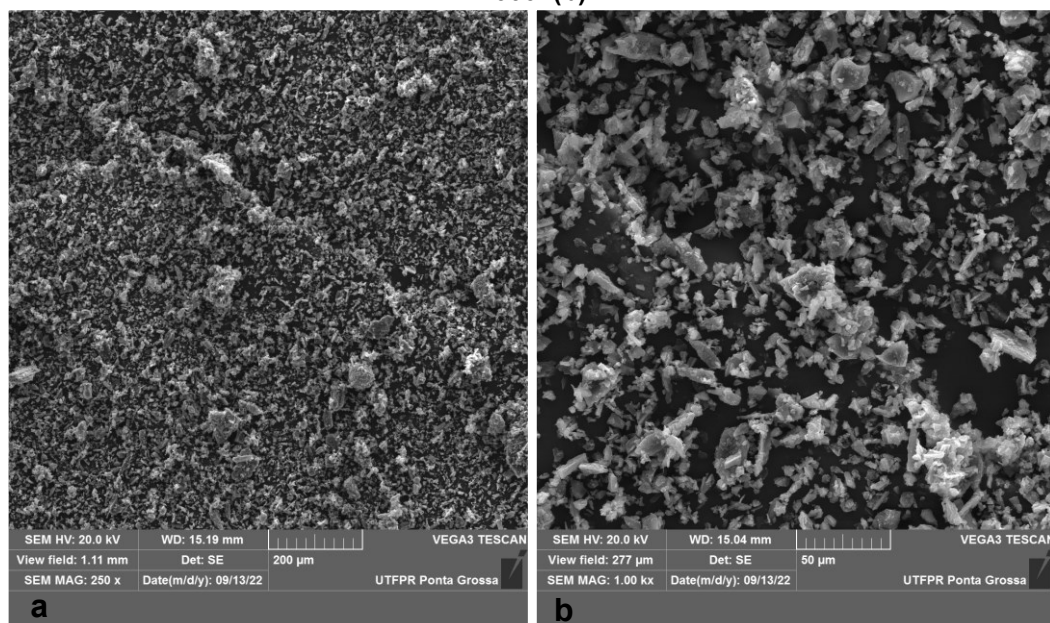
Para avaliar a morfologia da superfície do resíduo de caldeira e do carvão ativado produzido pelo mesmo, foram obtidas micrografias dos materiais com ampliação de 250 e 1000 vezes, conforme pode ser observado nas Figura 5(a e b) e Figura 6(a e b), respectivamente.

Figura 5: Microscopia de varredura eletrônica do resíduo aumentada em 250x(a) e 1000x(b)



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 6: Microscopia de varredura eletrônica do carvão ativado aumentada em 250x (a) e 1000x(b)



Fonte: Aatoria própria (2022)

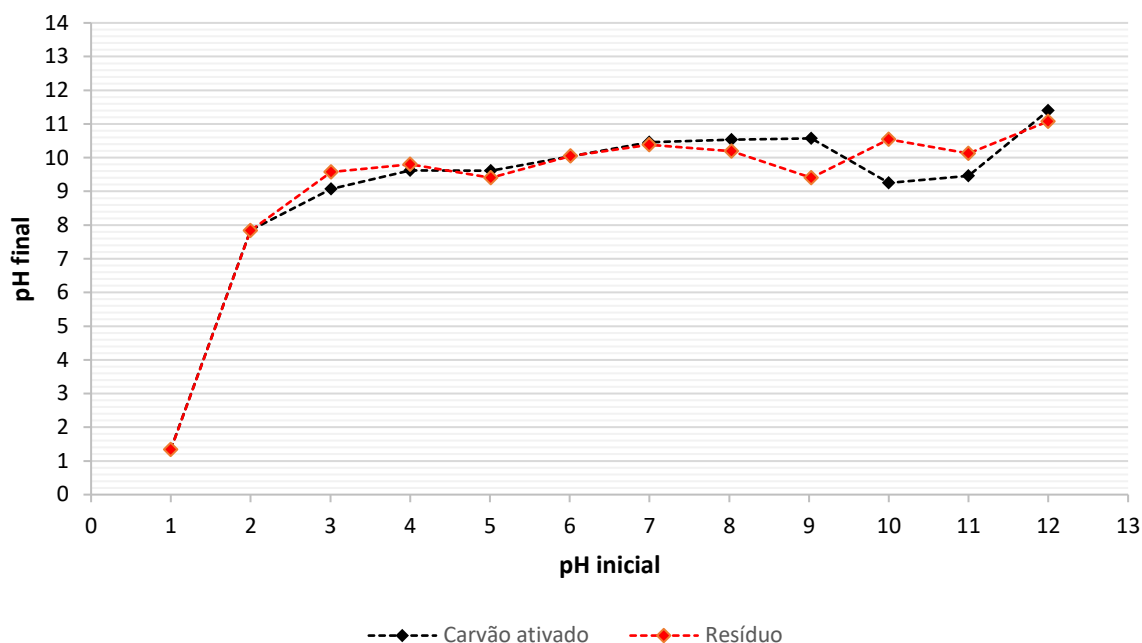
É possível verificar que a amostra depois do processo de ativação tem maior homogeneidade nas partículas, isso por que a ativação consiste na retirada de componentes que possam obstruir os poros, como: alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos (ROCHA, *et al.*, 2006). Logo observa-se uma importante mudança na sua estrutura porosa devido ao tratamento térmico realizado.

5.2 Análises de avaliação do potencial de adsorção

5.2.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Os resultados do ponto de carga zero são apresentados no Gráfico 1. O pH_{pcz} foi determinado a partir dos valores do pH final em função do pH inicial da solução.

Gráfico 1: Resultado do teste de carga zero



Fonte: Autoria própria (2022)

Pode ser definido como pH de carga zero, o pH do adsorvente no qual o balanço entre as cargas positivas e negativas se torna nulo, onde carvões com ponto de carga menor que 7,0 são considerados ácidos e os básicos possuem um valor de ponto de carga zero maior que 7,0 (BORGES, *et. al.* 2015).

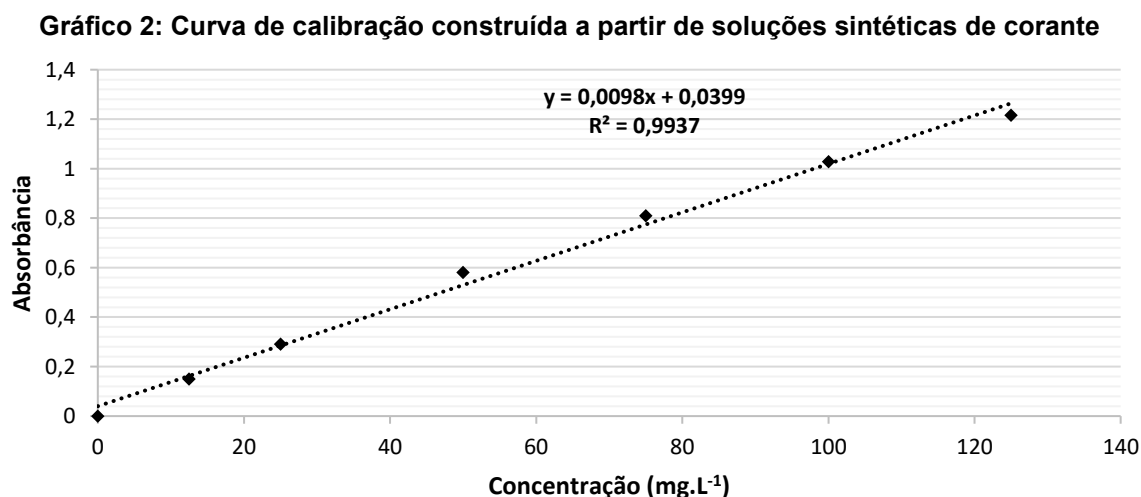
Como pode-se observar no Gráfico 1, os pontos de pH inicial de 3 a 12 tiveram um pH final próximo a 10, indicando que o ponto de carga zero para o carvão ativado e o resíduo foi de aproximadamente 10, isso significa que os grupos básicos possuem maior predominância do que os grupos ácidos na superfície do adsorvente. Em soluções com pH abaixo do ponto de carga zero a superfície do carvão ativado é protonada, favorecendo a adsorção de compostos com carga negativa (VIEIRA *et al.*, 2010). Logo, trabalhar em pH abaixo do ponto de carga zero favorece a adsorção de corantes aniônicos, como é o caso do ARB8G.

O valor de ponto de carga zero com teor fortemente básico pode ser explicado pelo alto teor de cinzas presente no resíduo e que dificilmente são retiradas no processo de ativação. De acordo com Basu *et al.* (2009), dependendo do tipo de carvão usado na combustão bem sua composição, o pH das cinzas volantes varia de 4,5 a 12,0. Rosa (2019) ao analisar cinzas volantes de carvão, obteve valores de carga

zero próximo a 10 para os ensaios realizados com longo tempo de contato, demonstrando o efeito básico das cinzas no material.

5.2.2 Curva de calibração

As soluções sintéticas do corante ARB8G foram preparadas em diferentes concentrações, entre 12,5 a 125 mg.L⁻¹, posteriormente lidas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 425 nm. Com os resultados obtidos foi possível construir um gráfico de absorvância no eixo das abcissas e concentração no eixo das coordenadas, conforme apresentado no Gráfico 2.



Fonte: Autoria própria (2022)

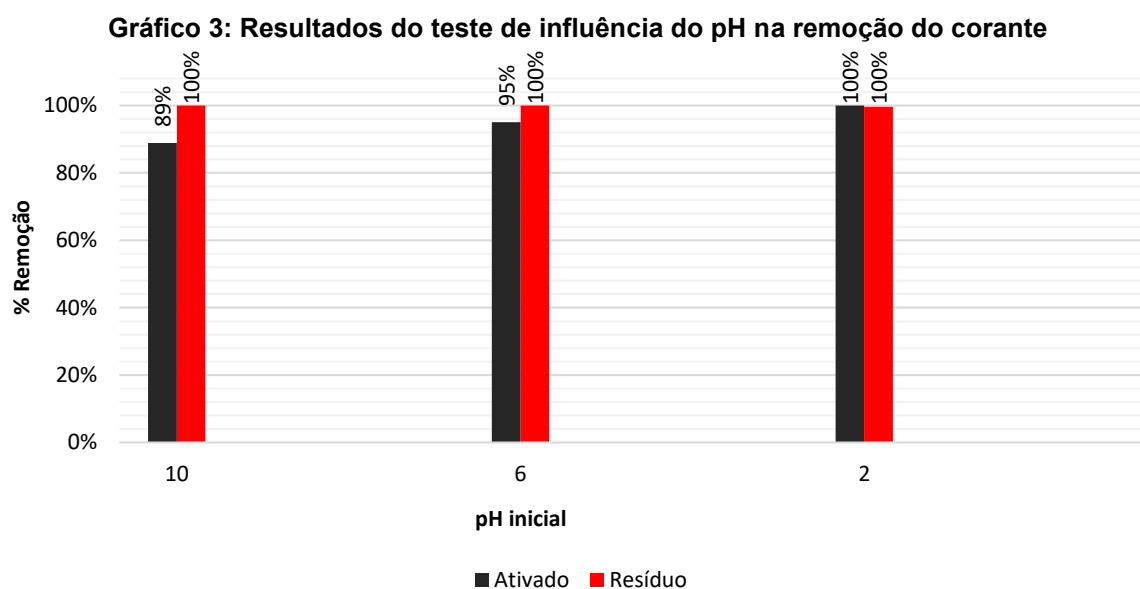
Com a correlação dos dados é possível obter a equação da reta, representada pela Equação 8.

$$Abs = 0,0098 * C + 0,0399 \quad (8)$$

Onde Abs é a absorvância e C é a concentração da solução em mg.L⁻¹. A equação se mostra válida pois possui coeficiente de correlação (R^2) muito próximo de 1, sendo passível de utilização para determinar a concentração de corante nas soluções e amostras em estudo.

5.2.3 Influência do pH na remoção do corante

Foi testado a influência do pH em três níveis diferentes, pH 10 (encontrado como ponto de carga zero), pH 2 (pH ácido ideal para corantes aniônicos) e pH 6 (ponto intermediário entre os outros). Os resultados obtidos estão representados no Gráfico 3.



Fonte: Autoria própria (2022)

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que, para o resíduo, em todas as faixas de pH a remoção foi efetiva nas condições em que o experimento foi conduzido, em contrapartida o carvão ativado mostrou-se mais eficiente em pH ácidos, atingindo 100% de remoção em pH 2. Silva (2019) também encontrou melhores resultados de remoção do mesmo corante (ARB8G) em pH 2. Segundo Cacuro (2015) isso pode ser explicado principalmente pela composição química heterogênea do resíduo, o qual sofre uma variação em função dos parâmetros do processo de ativação como a temperatura e o tempo de incineração e do tipo de biomassa incinerada. Portanto, as propriedades do resíduo obtidos da queima de diferentes biomassas, assim como o carvão ativado produzido a partir do mesmo, podem variar e, conseqüentemente, sua eficiência no processo adsorptivo.

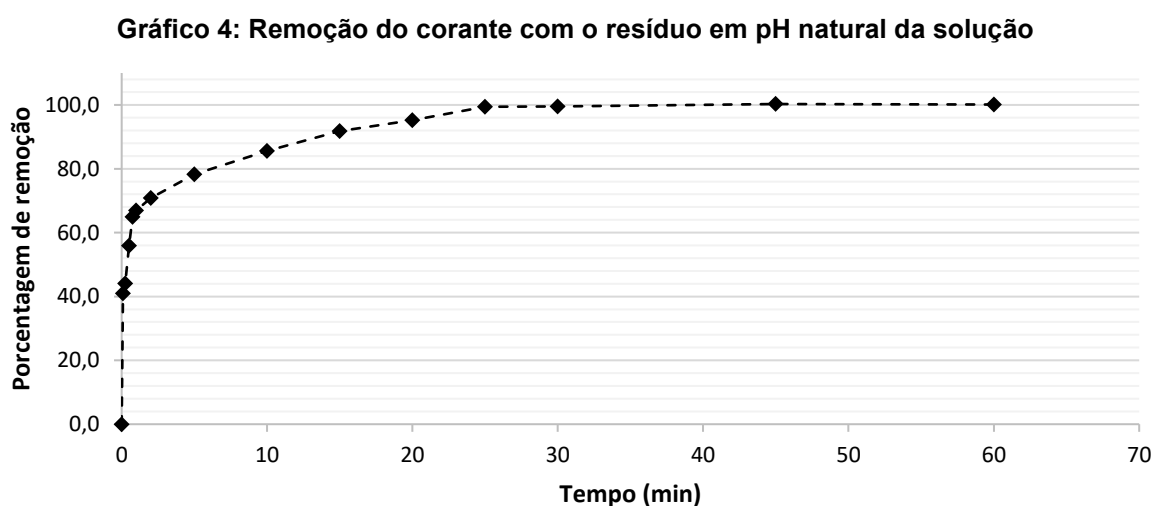
Portanto o teste de influência de pH confirmou a eficiência do material na remoção do corante na faixa ácida do pH, como o teste de carga zero o descreveu.

Um ponto importante a ser observado é que o resíduo apresentou boa remoção independente do pH utilizado sendo até mais eficiente, em pH 10 e 6, que o carvão ativado, isto pode ter ocorrido pela heterogeneidade da composição do resíduo, onde pode ter algum outro tipo de material que interage com o corante e que é removido no processo de ativação. Portanto nesse caso e nessas condições o resíduo se mostra eficiente sem a necessidade de ativação.

5.2.4 Teste cinético

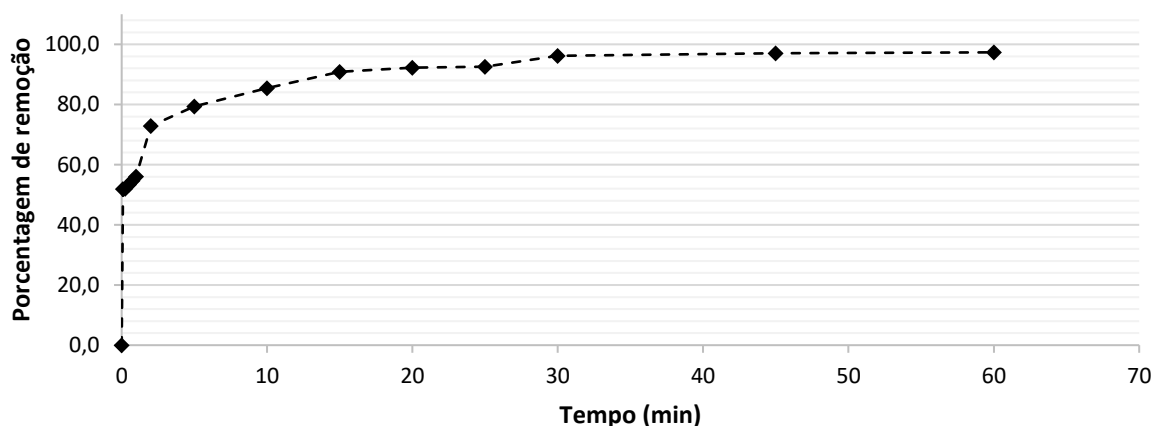
O teste cinético foi realizado tanto em pH ácido (pH 2) conforme verificado no teste de influência do pH onde essa condição melhora a eficiência da adsorção, quanto em pH natural da solução de corante, ou seja, não foi realizado ajuste do pH para avaliar a remoção, visando o uso do CA em processos industriais sem a necessidade de tratamento prévio do efluente.

Os resultados obtidos do teste cinético conduzido em pH natural da solução (5,84) estão representados nos Gráficos 4 e 5.



Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 5: Remoção do corante com o carvão ativado em pH natural da solução

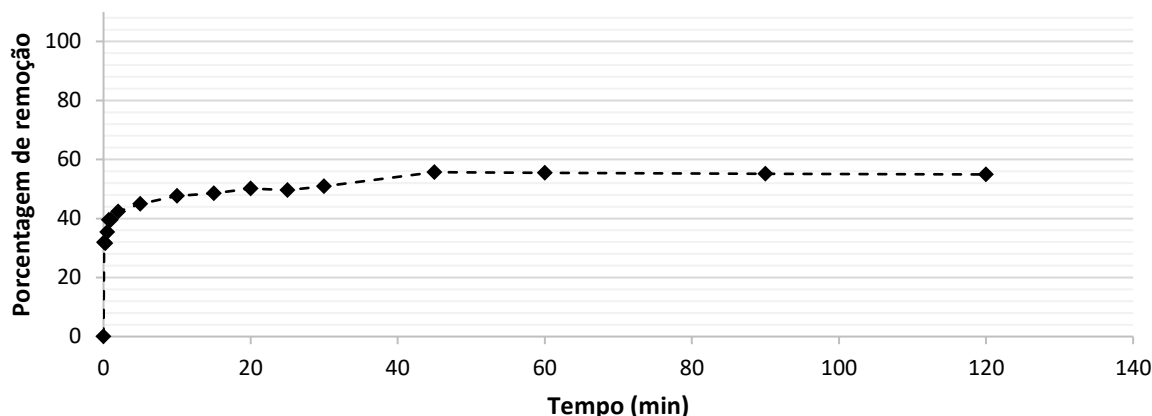


Fonte: Autoria própria (2022)

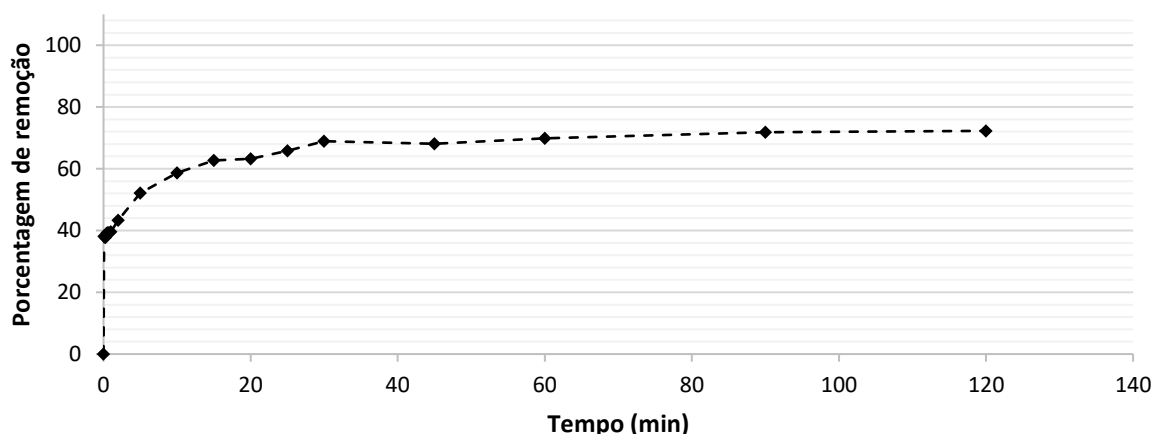
Considerando as informações contidas nos gráficos, observou-se que a remoção é mais acelerada nos primeiros instantes, ambos os materiais obtiveram uma remoção de 90% nos primeiros 15min. Nota-se que, no equilíbrio, o resíduo atingiu 100% de remoção aos 30min e o carvão ativado atingiu 97,1% aos 30min.

Comparando o resíduo com o CA nessas condições é possível observar, assim como no teste de influência de pH, que o resíduo apresentou melhor performance, tendo uma remoção maior que o CA. Portanto para essas condições o resíduo também se mostra eficiente sem a necessidade de ativação, pois já possui uma estrutura porosa capaz de adsorver o corante.

Para realizar o teste em pH 2 a solução de corante foi ajustada para pH 2,01 utilizando soluções de HCl e NaOH nas concentrações de 0,01; 0,1 e 1 mol.L⁻¹. Ao realizar o primeiro teste cinético utilizando uma massa de carvão de 0,15g nessa condição de pH, obteve-se uma remoção de aproximadamente 98% em apenas 10s, impossibilitando avaliar o potencial de adsorção em períodos maiores, portanto o ensaio foi realizado novamente com uma massa de 0,025g, tanto para o carvão quanto para o resíduo. Os resultados encontrados estão representados nos Gráficos 6 e 7.

Gráfico 6: Remoção do corante com o resíduo em pH 2 da solução

Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 7: Remoção do corante com o carvão ativado em pH 2 da solução

Fonte: Autoria própria (2022)

A partir dos resultados experimentais, nota-se uma sorção rápida no início, seguida de uma sorção lenta até atingir o período de equilíbrio. Tal comportamento é observado em trabalhos como de Hawerth (2020), no qual remove o corante Basazol Yellow 5G utilizando subproduto mineral proveniente da detonação de rochas, em 25 minutos encontrou uma remoção de 92,16%. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que a cinética de adsorção acontece pela relação existente entre os sítios vazios na superfície do material adsorvente e o tempo. No início há uma maior quantidade de sítios vazios que estão disponíveis para serem preenchidos, e com o decorrer do tempo relação diminui, gerando repulsão e dificultando o processo de adsorção (KYZAS, 2012).

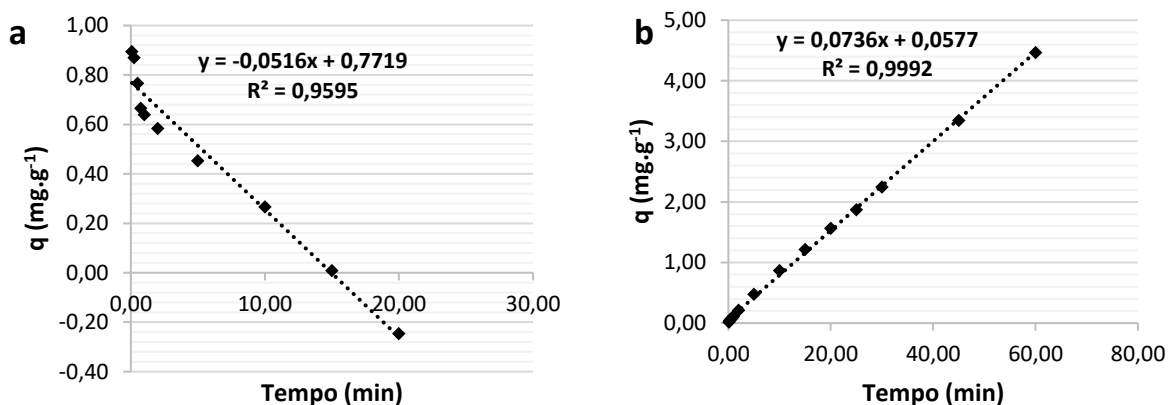
Segundo Offer *et. al.* (2003) a cinética rápida é importante do ponto de vista industrial pois viabiliza o uso de reatores de volumes menores, promovendo a diminuição de custo operacional e alta eficiência.

Mudando o pH da análise para 2, é possível observar um comportamento diferente, o carvão ativado se mostra mais eficiente que o resíduo, é possível observar que a remoção no equilíbrio para o resíduo foi de 55,7% enquanto que no carvão ativado foi de 69,9%, isso evidencia a eficácia do processo de ativação, o qual tinha como finalidade a retirada de componentes que possam obstruir os poros, como: alcatrão, creosoto e naftas, aumentado assim o potencial de adsorção do material (ROCHA, *et al.*, 2006).

5.2.5 Modelos cinéticos

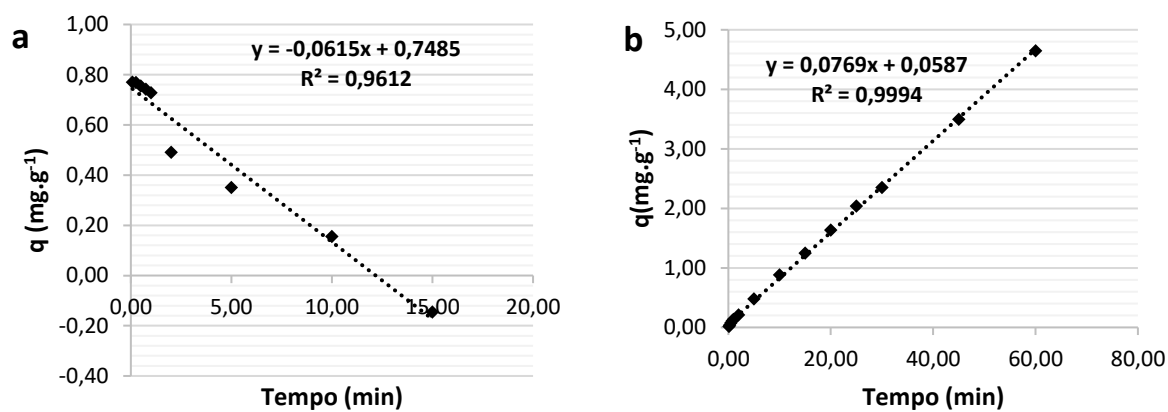
Os modelos cinéticos são utilizados para descrever a cinética de adsorção e determinar a taxa de adsorção. Aplicou-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais com a finalidade de determinar os seus respectivos parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação. A partir dos dados obtidos experimentalmente, utilizou-se a Equação 2 para determinar a quantidade de corante adsorvido por grama de carvão utilizado (q_t) para o modelo de pseudo-primeira ordem e a Equação 3 para o pseudo-segunda ordem, em seguida representou-se esses dados em um gráfico correlacionando q_t com o tempo em minutos. Os Gráficos 8 e 9 mostram essa correlação para o ensaio conduzido em pH natural e os Gráficos 10 e 11 para o ensaio em pH 2.

Gráfico 8: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) em pH natural da solução utilizando o resíduo



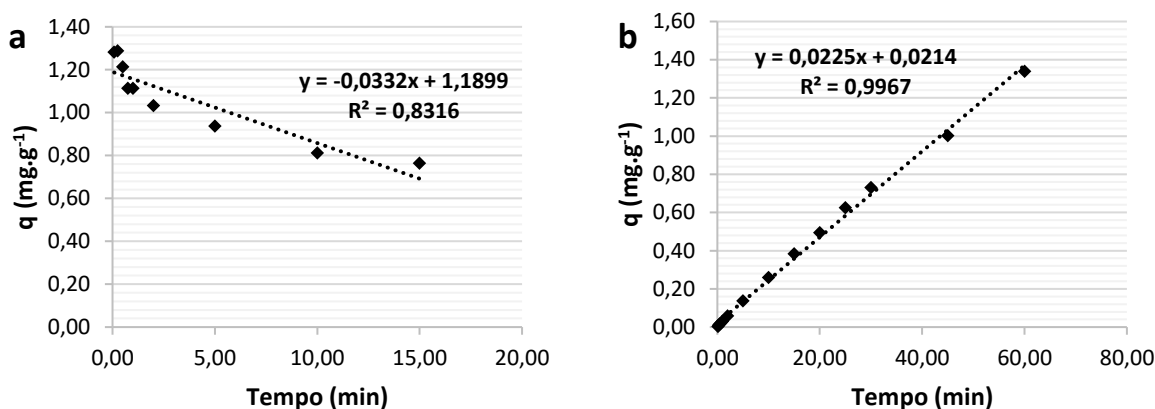
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 9: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) em pH natural da solução utilizando o carvão ativado.



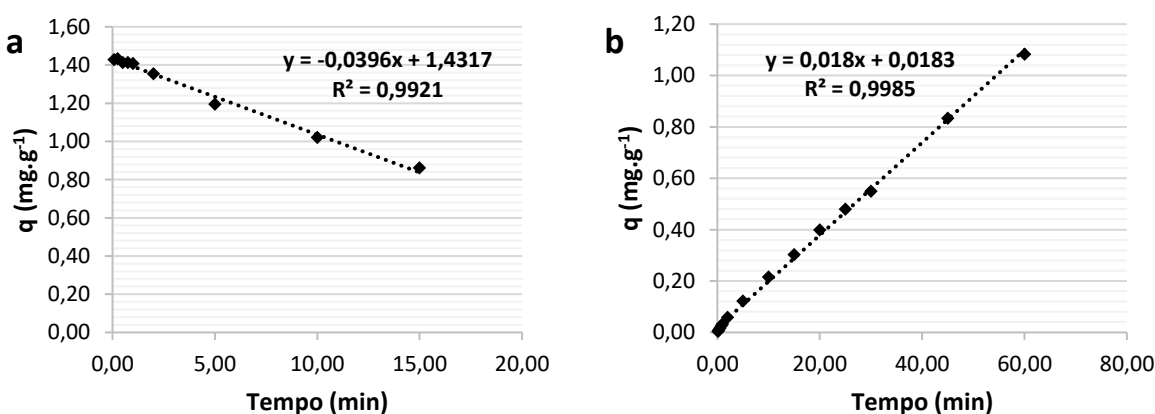
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 10: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) em pH 2 utilizando o resíduo



Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 11: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) em pH 2 utilizando o carvão ativado



Fonte: Autoria própria (2022)

Nota-se que em todos os casos, para o resíduo e o carvão ativado, o modelo que mais se adequa é o de pseudo-segunda ordem, tendo os coeficientes de correlação (R^2) mais próximo de 1. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 2: Resultados dos parâmetros obtidos para modelos cinéticos

Material	Condições	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		q	k_1	R^2	q	k_2	R^2
Resíduo	pH	5,91	0,119	0,9595	13,59	0,094	0,9992
CA	natural	5,60	0,142	0,9612	13,00	0,101	0,9994
Resíduo	pH 2	15,48	0,076	0,8316	44,44	0,024	0,9967
CA		27,02	0,091	0,9921	55,55	0,018	0,9985

Fonte: Aatoria própria (2022)

Além do coeficiente de correlação indicar que o modelo pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve o processo, pode ser verificado pela proximidade dos valores de q_e calculados pela equação linearizada aos valores experimentais de q_e , como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Comparação dos resultados de q_e

Material	Condições	Método de pseudo-	Método de pseudo-	Experimental
		primeira ordem	segunda ordem	
		q_e calculado	q_e calculado	q_e
Resíduo	pH	5,91	13,59	13,34
CA	natural	5,60	13,00	12,88
Resíduo	pH 2	15,48	44,44	44,61
CA		27,02	55,55	55,40

Fonte: Aatoria própria (2022)

Diversos estudos envolvendo a adsorção de corantes têxteis têm apontado o modelo de pseudo-segunda ordem como mais apropriado para representar a cinética de adsorção (STAVRINOU et al, 2018; BANKOLE, et al, 2018; SILVA, 2019).

De acordo com Ho e Mackay (1998), o modelo de pseudo-segunda ordem pode indicar um processo de sorção química ou quimiossorção, que ocorre através do compartilhamento de elétrons entre o solvente e o solvato. Todavia, para uma avaliação mais precisa do tipo de adsorção do sistema em estudo, é necessário a realização de demais testes, como por exemplo o teste de equilíbrio e teste termodinâmico, visto que os modelos cinéticos são provenientes de correlações empíricas.

Ao comparar a quantidade de corante adsorvido (q_{eq}), calculado pela equação da reta do modelo de pseudo-segunda, com outros trabalhos envolvendo a adsorção do corante Amarelo RB8G a partir de materiais alternativos, em faixa de temperatura similar e sem ajuste de pH verifica-se que o resíduo de caldeira apresenta boa capacidade de adsorção ($13,59 \text{ mg.g}^{-1}$). A Tabela 4 apresenta valores de quantidade de corante adsorvido alcançada no trabalho de diversos pesquisadores com o respectivo modelo cinético de melhor ajuste.

Tabela 4: Quantidade de corante adsorvido por diferentes tipos de biossorvente.

Autor	Adsorvente testado e massa utilizada	q_{eq} calculado	Modelo cinético
DELGOBO, CORRÊA, 2019	Bagaço de malte 0,15g	$11,9048 \text{ mg.g}^{-1}$	Pseudo-segunda ordem
SILVA, 2019	Bagaço de malte 0,15g	$11,692 \text{ mg.g}^{-1}$	Pseudo-segunda ordem
RICACZESKI, 2017	Celulose bacteriana 0,30g	$6,11 \text{ mg.g}^{-1}$	Pseudo-segunda ordem
Presente estudo	Carvão ativado 0,15g	$13,00 \text{ mg.g}^{-1}$	Pseudo-segunda ordem
	Resíduo de caldeira 0,15g	$13,59 \text{ mg.g}^{-1}$	Pseudo-segunda ordem

Fonte: Autoria própria (2022)

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, avaliou-se o potencial do resíduo de caldeira (cinzas) para a produção de carvão ativado para a adsorção do corante Amarelo Reafix (ARB8G) para o qual foram obtidas as seguintes conclusões:

Apesar de um alto teor de cinzas e umidade do resíduo, o material possui grande quantidade de microporos para que ocorra o processo de adsorção de pequenas moléculas como iodo, mostrando um bom potencial para adsorção.

Por meio da microscopia por varredura eletrônica foi possível observar que o processo de ativação conferiu ao material uma característica mais homogênea, desobstruindo os poros de materiais indesejados que podem prejudicar o processo de adsorção.

O ponto de carga zero encontrado para o material foi de aproximadamente 10, indicando que os grupos básicos possuem maior predominância do que os grupos ácidos na superfície do adsorvente, logo a adsorção é favorecida em soluções de caráter aniônico. Contudo o teste de influência de pH no processo de adsorção comprovou que a adsorção em pH 2 foi muito eficiente, porém em pH 6, que é próximo ao pH natural da solução, não houve prejuízo na adsorção, logo, em aplicações de larga escala o material pode ser utilizado sem correção prévia do pH.

O teste cinético mostrou que o material atinge o equilíbrio em 30 minutos e muito próximo a 100% de remoção quando conduzido em pH natural próximo a 6, o que se mostra muito eficiente para este fim. Contudo ao conduzir o experimento em pH 2 o material atingiu 100% de remoção nos primeiros instantes, fazendo-se necessário o uso de uma massa 6 vezes menor que a anterior para que fosse possível avaliar a adsorção em todos os instantes de tempo até 1 hora.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o processo, obtendo coeficiente de correlação muito próximo de 1, isso indica que o processo de adsorção ocorre principalmente por quimiossorção, onde há interação química entre o solvato e o solvente.

A partir destes resultados, e tendo em vista que o resíduo de caldeira é um material subaproveitado e de baixo custo, conclui-se que esta substância apresenta significativo potencial para ser aplicado diretamente na adsorção de corantes em efluentes ou como material alternativo na produção de carvão ativado e posteriormente empregado no tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

ABIT, **O Setor Têxtil de Confecção e os Desafios de Sustentabilidade**, Disponível em: <https://static.portaldaindustria.com.br/media/filer_public/bb/6f/bb6fdd8d-8201-41ca-981d-deef4f58461f/abit.pdf>. Acesso em: 30 de outubro de 2021.

ALMEIDA, M. A.; COATTI, L., GHANI, Y. A.; COLOMBO, R. Desenvolvimento de carvão ativado a partir de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de ácido orgânico. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 4, n. 3, p. 2955-2965, 2021.

ALMEIDA, L. N. B. **Remoção do corante amarelo reativo B2R utilizando bagaço de cana-de-açúcar**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2015.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye, **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 502-509, 2011.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit Stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 189–195, 2003

BAG, O.; TEKIN, K.; KARAGOZ, S. Microporous activated carbons from lignocellulosic biomass by KOH activation. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 28, n. 12, p. 1030-1037, 2020.

BANKOLE, P. O.; ADEKUNLE, A. A.; GOVINDWAR, S. P. Enhanced decolorization and biodegradation of acid red 88 dye by newly isolated fungus, *Achaetomium strumarium*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1589-1600, 2018.

BANSAL, Roop Chand; GOYAL, Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. 1ª ed, p. 5-6, CRC press, 2005.

BRANDÃO, Ana Carolina Tolentino; QUEIROZ, Vânia; SILVA, Ramon Geraldo Campos. Síntese e caracterização de carvão ativado quimicamente com H₃Po₄ e

NaOH à partir da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 60945-60962, 2020.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, 2011. Disponível em: <<http://conama.mma.gov.br/component/sisconama/?view=atosnormativos>>. Acesso em: 04 nov. 2021.

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. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 30 dez. 2021.

BORGES, W. M. S. *et al.* Carvão ativado de resíduo de madeira de candeia: produção, caracterização e avaliação do potencial adsorptivo. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1952-1967, 2015.

BORGES, J. F. *et al.* Adsorção de α -lactoglobulina do soro de leite em carvão ativado obtido a partir do caroço de cajá. In: **XXXVII NEMP-Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**. 2015.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Fly-Ash from Biomass Burning: Applications and Potentialities. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2154–2165, 2015

CHEN, J.; LI, C.; RISTOVKI, Z.; MILIC, A.; GU, Y.; ISLAM, M. S.; WANG, S.; HAO, J.; ZHANG, H.; HE, C.; GUO, H.; FU, H.; MILJEVIC, B.; MORAWSKA, L.; THAI, P.; LAM, Y. F.; PEREIRA, G.; DING, A.; HUANG, X.; DUMKA, U. C. A review of biomass burning: Emissions and impacts on air quality, health and climate in China. *Science of Total Environment*, 2016.

CLAUDINO, Andréia *et al.* **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003.

COIMBRA NOBRE, Joao Rodrigo *et al.* **Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba**. 2015.

DENG, H.; ZHANG, G.; XU, X.; TAO, G.; DAI, J. Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 217–224, 2010.

DIMITRIADIS, A.; BEZERGIANNI, S. Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 113-125, 2017

EICHNER, T.; PETHIG, R. Trade in fuel deposits for preservation and strategic action. **Journal of Public Economics**, v. 147, p. 50-61, 2017.

EMF. Ellen Macarthur Foundation. **Whats is a Circular Economy?**. 2017. Disponível em: <<https://ellenmacarthurfoundation.org/topics/circular-economy-introduction/overview>> Acesso em: 03 nov. 2021.

FELDMEIER, S.; WOPIENKA, E.; SCHWARZ, M.; SCHÖN, C.; PFEIFER, C. Applicability of fuel indexes for small-scale biomass combustion technologies, part 1: Slag formation. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 11, p. 10969-10977, 2019.

FISPQ. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos: Amarelo Reafix**, n 0222/08, AGS Química, out. 2008.

GHISELLINI, P.; CIALANI, C.; ULGIATI, S. A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. **Journal of Cleaner production**, v. 114, p. 11-32, 2016.

GUILARDUCI, V. V. D. S.; MESQUITA, J. P. D.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. D. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química nova**, v. 29, p. 1226-1232, 2006.

HANSTED, A. L. S. **Aproveitamento de cinzas de caldeira para calagem do solo**. 2020.

HAWERROTH, M. **Utilização de subproduto mineral para remoção do corante Basazol Yellow 5G**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

HEYLMANN, K. K. A. *et al.* Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssgo no tratamento de efluente têxtil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, p. 485-494, 2021.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 70, n. [], p.115-124, jan. 1998.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; PANDIT, A. B. Cavitationaly driven transformations: A technique of process intensification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 15, p. 5797-5819, 2019.

IBA. Indústria brasileira de árvores. **RELATÓRIO 2019**. 2019. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>. Acesso em: 27 nov. 2021.

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em: <www.iupac.org>. Acesso em: 14 de outubro 2022.

JENKINS, B.; BAXTER, L. L.; MILES JR, T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel processing technology**, v. 54, n. 1-3, p. 17-46, 1998.

KRAEMER, M. E. P. **A questão ambiental e os resíduos industriais**. XXV ENEGEP, 2005.

KYZAS, George Z. **Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions**. *Materials*, v. 5, n. 10, p. 1826-1840, 2012.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density**. Springer Science & Business Media, 2006.

LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. 2012.

MARTINI, B. K. **Adsorção de amarelo tartrazina e alaranjado de metila em carvão ativo preparado a partir de cinzas de caldeira: cinética, isoterma e caracterização do material**. 2017.

MOCELIN, C. **Pirólise de Lodo de Esgoto Sanitário: Produção de Adsorventes e óleos Combustíveis**. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MORAIS, R. M. *et al.* Produção e desempenho de carvão ativado fisicamente a partir de *Bambusa vulgaris*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 39, 2019.

MILHOMEM, M. P. S. **Estudos de isoterma no processo de adsorção–revisão**. 2021.

MUTHU, S. S. **Assessing the Environmental Impact of Textiles and the Clothing Supply Chain**. 2. Ed. Woodhead publishing. 2017.

NASCIMENTO, G. N. O. **Resíduos Sólidos Industriais**. 2017

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2020.

NLM. **U. S. National Library of Medicine**. ChemIDplus. Disponível em: <<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/171599-84-1>>. Acesso em: 06 nov. 2021.

OFTER, R., YERACHMIEL, A., SHMUEL, Y. “Marine macroalgae as biosorbents for cadmium and nickel in water”. **Water Environment Research**, v.75, pp.246-253, 2003.

OLIVARES-MARÍN, M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C.; MACÍAS-GARCÍA, A.; GÓMEZ-SERRANO, V. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂. **Applied surface science**, v. 252, n. 17, p. 5967-5971, 2006.

PAZ, J. E. De M.; GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. **Estudo Da Adsorção De Chumbo Utilizando Como Adsorvente Bagaço De Cana De Açúcar Ativado**. HOLOS, v. 8, p. 3-18, 2018.

PIETROBELLI, J. M. T. de A. **Remoção dos íons Cádmio, Cobre e Zinco utilizando Macrófita Egeria Densa**. 2012. 125 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012

RAMOS, Paulize H. *et al.* **Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café.** Química nova, v. 32, p. 1139-1143, 2009.

ROCHA, Welca Duarte da *et al.* **Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba.** Rem: Revista Escola de Minas, v. 59, p. 409-414, 2006.

SANSANIWAL, S. K.; PAL, K.; ROSEN, M. A.; TYAGI, S. K. **Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 72, p. 363-384, 2017.

SCHETINO JR., M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. **Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz.** Química nova, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663- 1668, nov. 2007.

SEHNEM, S.; PEREIRA, S. C. F. Rumo à Economia Circular: Sinergia Existente entre as Definições Conceituais Correlatas e Apropriação para a Literatura Brasileira. **Revista Eletrônica de Ciência Administrativa**, v. 18, n. 1, p. 35-62, 2019.

SEHNEM, Simone *et al.* SUSTAINABLE MANAGEMENT FROM THE INNOVATION PERSPECTIVE AND CIRCULAR ECONOMY: THE NATIVE CASE/GESTAO SUSTENTAVEL NA PERSPECTIVA DA INOVACAO E DA ECONOMIA CIRCULAR: O CASO NATIVE/GESTION SOSTENIBLE DESDE LA PERSPECTIVA DE LA INNOVACION Y ECONOMIA CIRCULAR: EL CASO NATIVO. **Revista Eletronica de Estrategia e Negocios**, v. 13, n. 3, p. 77-113, 2020.

SERAFIN, J.; NARKIEWICZ, U.; MORAWSKI, A. W.; WRÓBEL, R. J.; MICHALKIEWICZ, B. Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 18, p. 73-79, 2017.

SHEN, W. H.; ZHENG, J. Preparation of mesoporous carbon from commercial activated carbon with steam activation in the presence of cerium oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, p. 467-473, 2003.

SIDDIQUE, K. *et al.* Textile wastewater treatment options: a critical review. **Enhancing cleanup of environmental pollutants**, p. 183-207, 2017.

SILVA, E. R. A. da C. **Agenda 2030: ODS-Metas nacionais dos objetivos de desenvolvimento sustentável**. 2018.

SILVA, B. C. da. **Biossorção do corante Amarelo Reafix B8G a partir do bagaço de malte em batelada e sistema contínuo: avaliação experimental e simulação fluidodinâmica computacional**. 2019. 175 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

SILVEIRA, V. L. **Estabilização de solos com cinza de caldeira a coque para camadas de pavimentos**. 2015.

SIMIONI, F. J. *et al.* Cadeia produtiva de energia de biomassa florestal: o caso da lenha de eucalipto no polo produtivo de Itapeva - Sp. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 1, p. 310, 2 abr. 2018.

SOARES, José Luciano *et al.* **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998.

SPERLING, M. V.; **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, 4a. ed., UFMG: Belo Horizonte, 2014.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 79–85, 2005.

STAVRINO, A.; AGGELOPOULOS, C. A.; TSAKIROGLOU, C. D. Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peel banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 6958-6970, 2018.

TIOSSI, F. M.; SIMON, A. T. Economia Circular: suas contribuições para o desenvolvimento da Sustentabilidade. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 11912-11927, 2021.

VASSILEV, S.V.; VASSILEVA, C.G.; VASSILEV, V.S.; Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. **Fuel**, v.158, p. 330–350, 2015.

VIEIRA, A. P., SANTANA, S. A., BEZERRA, C. W., SILVA, H. A., DE MELO, J. C., DA SILVA FILHO, E. C., & AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical Engineering Journal**, 161(1), 99-105, 2010.

WEBSTER, K. The circular economy: a wealth of flows. **United Kingdom: Ellen MacArthur Foundation Publishing**. 2015.

WERLANG, E. B. *et al.* Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 1, 2013.

WEETMAN, C. A circular economy handbook for business and supply chains: Repair, remake, redesign, rethink. **Kogan Page Publishers**, 2016

WIGMANS, T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. **Carbon**, v. 27, n. 1, p. 13-22, 1989.

ANEXO A - Fator de Correção (D) – Curva de Correção para ensaio de número de lodo

(C)	0,0000	0,0001	0,0002	0,0003	0,0004	0,0005	0,0006	0,0007	0,0008	0,0009
0,0080	USAR UMA MASSA MENOR DE CARVÃO									
0,0090										
0,0100										
0,0110										
0,0120										
0,0130										
0,0140										
0,0150										
0,0160	1,0413	1,0400	1,0388	1,0375	1,0375	1,0363	1,0350	1,0333	1,0325	1,0313
0,0170	1,0300	1,0288	1,0275	1,0263	1,0250	1,0245	1,0238	1,0225	1,0208	1,0200
0,0180	1,0200	1,0188	1,0175	1,0163	1,0150	1,0144	1,0138	1,0125	1,0125	1,0113
0,0190	1,0100	1,0088	1,0075	1,0075	1,0063	1,0050	1,0050	1,0038	1,0025	1,0025
0,0200	1,0013	1,0000	1,0000	0,9988	0,9975	0,9975	0,9963	0,9950	0,9950	0,9938
0,0210	0,9938	0,9925	0,9925	0,9913	0,9900	0,9900	0,9888	0,9875	0,9875	0,9863
0,0220	0,9863	0,9850	0,9850	0,9838	0,9825	0,9825	0,9813	0,9813	0,9800	0,9788
0,0230	0,9788	0,9775	0,9775	0,9763	0,9763	0,9750	0,9750	0,9738	0,9738	0,9725
0,0240	0,9725	0,9708	0,9700	0,9700	0,9688	0,9688	0,9675	0,9675	0,9663	0,9663
0,0250	USAR UMA MASSA MAIOR DE CARVÃO									
0,0260										
0,0270										
0,0280										
0,0290										
0,0300										
0,0310										
0,0320										
0,0330										

ANEXO B - PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES

Reagentes

- Iodo Ressublimado;
- Iodeto de potássio, KI;
- Iodato de Potássio, KIO₃;
- Ácido Clorídrico, HCl;
- Amido Solúvel;
- Tiosulfato de Sódio, Na₂S₂O₄;
- Solução de Tiosulfato de Sódio, Na₂S₂O₄ 0,1 N Padrão Merck;

Preparo de soluções

Solução de Iodo 0,1 N

- a) Dissolver 19,1 g de Iodeto de Potássio (KI) em cerca de 100 ml de água deionizada;
- b) Adicionar 13,15g de Iodo Ressublimado (I₂) até completa dissolução;
- c) O frasco de agitação deve estar coberto com papel alumínio, e a parte superior com um papel jornal para evitar a evaporação excessiva da solução e a perda da solução por agitação;
- d) Transferir a solução para um balão volumétrico de 1 litro, usando um funil e lavando bem o frasco de agitação e adicionando água de lavagem à solução;
- e) Avolumar para 01 (um) litro;
- f) Misturar bem e rotular a solução;

Solução de Tiosulfato de Sódio 0,1 N

- a) Pesar aproximadamente 26,500 g de Tiosulfato de Sódio em um béquer limpo e seco;
- b) Dissolver o sólido em 75±25 ml de água deionizada fervida e ainda quente;
- c) Adicionar 0,10±0,01 g de Carbonato de Sódio;
- d) Quantitativamente transferir a mistura a um balão volumétrico de 1 litro e diluir com água deionizada até a marca;
- e) Misturar bem, e ambientar o frasco de armazenagem;
- f) Transferir a solução para o frasco de armazenagem, usando um funil;
- g) Rotular a solução.

Solução de Ácido Clorídrico 5 %

- a) Medir em uma proveta de 1 litro, 550 ml de água deionizada;
- b) Adicionar 70 ml de ácido clorídrico;
- c) Misturar bem, e ambientar o frasco de armazenagem;
- d) Transferir a solução para o frasco de armazenagem, usando um funil;

Solução Indicadora de Amido 0,5%

- a) Dissolver 0,5 g de amido em aproximadamente 3 ml de água deionizada fria;
- b) Adicionar 100 mL de água fervente e deixar em ebulição por 2 minutos;
- c) Após resfriar, misturar bem e ambientar o frasco de armazenagem;
- d) Transferir a solução para o frasco de armazenagem âmbar e rotular.

Solução de Iodeto de Potássio 12,5 %

- a) Pesar 25 g de iodeto de potássio;
- b) Adicionar 175 ml de água deionizada;
- c) Transferir para um frasco âmbar ou coberto;
- d) Misturar bem e rotular a solução;
- e) Armazenar esta solução ao abrigo de luz.

Solução de Iodato de Potássio 0,1 N

- a) Secar 4,0g de iodato de potássio à 110 °C por 2 horas e esfriar a temperatura ambiente em um dessecador;
- b) Dissolver $3,567 \pm 0,001$ g de iodato de potássio seco em aproximadamente 100 ml de água deionizada;
- c) Transferir quantitativamente para um balão de 1 litro e avolumar com água deionizada;
- d) Misturar bem e ambientar o frasco de armazenagem;
- e) Transferir a solução para o frasco de armazenagem e rotular.

Padronização de soluções**Padronização da Solução de Tiosulfato de Sódio 0,1 N**

- a) Pipetar 25 ml de solução de iodato de potássio 0,1 N em um erlenmeyer de 250 ml;
- b) Adicionar 2,0 g de iodeto de potássio e agitar até dissolver todo o sal;
- c) Adicionar 5 ml de ácido clorídrico concentrado;
- d) Titular a solução de Tiossulfato de Sódio até uma coloração levemente amarela;
- e) Adicionar 2 ml de Solução Indicadora de Amido;
- f) Continuar a titulação até a viragem do azul para o incolor;
- g) Registrar o volume de tiossulfato gasto na titulação;
- h) Efetuar os cálculos:

$$N_{Tio} = \frac{V_1 * N_1}{V_{Tio}}$$

Onde:

N_{Tio} = Normalidade do tiossulfato de sódio;

V_1 = Volume de iodato de potássio;

N_1 = Normalidade do iodato de potássio;

V_{Tio} = Volume gasto de tiossulfato de sódio, em ml.

Padronização da Solução de Iodo 0,1 N

- a) Pipetar 25 ml de solução de iodo em um erlenmeyer de 250 ml;
- b) Titular com solução padrão de Tiossulfato de Sódio 0,1 N, até que se obtenha uma coloração levemente amarela;
- c) Adicionar cerca de 2 ml de Solução Indicadora de Amido 0,5 %;
- d) Continuar a titulação com Tiossulfato de Sódio até o desaparecimento da coloração azul;
- e) Efetuar o cálculo:

$$N_I = \frac{V_{Tio} * N_{Tio}}{25}$$

Onde:

N_I = Normalidade da solução de iodo;

V_{Tio} = Volume gasto de tiossulfato de sódio, em ml;

N_{Tio} = Normalidade do tiossulfato de sódio.

Padronização da Solução de Iodado de Potássio

- a) Pesar 2 g de iodeto de potássio em um erlenmeyer;
- b) Pipetar 25 ml de solução de iodato de potássio;
- c) Agitar levemente até dissolver todo o iodeto de potássio;
- d) Adicionar 2 ml de ácido clorídrico concentrado;
- e) Titular com solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1N da Merk, até obter uma coloração levemente amarelada;
- f) Adicionar 200 ml de água deionizada;
- g) Adicionar 1 ml de amido;
- h) Continuar a titulação até o desaparecimento da cor azul-esverdeada;
- i) Efetuar o cálculo;

$$N_{KIO_3} = \frac{V_{Tio} * N_{Tio}}{25}$$

Onde:

N_{KIO_3} = Normalidade da solução de iodato de potássio;

V_{Tio} = Volume gasto de tiosulfato de sódio, em ml;

N_{Tio} = Normalidade do tiosulfato de sódio.

ANEXO C - AMOSTRAGEM

A amostragem constitui a base para estimar-se o valor de um grande lote de onde a amostra foi extraída. Portanto, é absolutamente essencial que a amostra usada na análise seja um representante confiável de um todo.

Amostragem matéria prima

O procedimento de amostragem é definido pela empresa e se os seguintes passos:

- a) Identificar o lote a ser amostrado indicando o fornecedor, a data de recebimento, quantidade total em Kg, o número de embalagens amostradas;
- b) O encarregado pelo descarregamento deve ser orientado para separar um saco do produto a cada 15 sacos descarregados;
- c) O número mínimo de sacos destinados à coleta de amostra deve ser igual a 15;
- d) Coletar a amostra com auxílio de uma pá de alumínio, retirando porções da amostra do topo, do meio e do fundo dos sacos, aleatoriamente;
- e) O tamanho da amostra deve ser de aproximadamente 1,0 Kg;
- f) Moer completamente a amostra e homogeneizar;
- g) Separar duas alíquotas;
- h) Uma das alíquotas deve ser identificada e separada para realização das análises;
- i) A outra fração deve ser transferida para um recipiente de plástico, identificada como testemunho, usando a etiqueta de identificação apropriada;
- j) As contraprovas do lote devem ficar retidas por 1 ano.

Amostragem produto acabado

- a) O operador de moinho informa ao laboratório o término do descarregamento nas embalagens;
- b) O laboratorista deve dirigir-se até a fábrica, usando avental e os EPI'S necessários, levando um recipiente para coleta da amostra e o amostrador;
- c) Identificar o tipo de carvão, o número do lote, e o número de embalagens que compõe a lote a ser analisado, o número de embalagens amostradas e a capacidade das embalagens;
- d) O número de embalagens a ser amostrado deve corresponder à tabela de amostragem:

Tabela 5: Amostragem de matéria-prima

Tamanho do Lote (Sacos)	Número de sacos à coletar
0-100	10
100-200	15
200-300	20
300-400	20
0-1000	20

Fonte: IT-PA-00 Alphacarbo (2021)

- e) Escolher aleatoriamente as embalagens para amostragem;
- f) Coletar com auxílio de um tubo de PVC, inserido no sentido diagonal da embalagem, alcançando toda sua profundidade ou com auxílio de um recipiente plástico, no caso de carvões umectados;
- g) O tamanho da amostra deve ser de aproximadamente 1,0 kg;
- h) Homogeneizar adequadamente as amostras individuais obtidas em casa embalagem, formando uma amostra composta;
- i) Separar duas alíquotas de amostra;
- j) Uma das alíquotas deve ser identificada e separada para realização das análises;
- k) A outra fração deve ser transferida para um recipiente de plástico, identificada como contraprova, usando a etiqueta apropriada;
- l) As contraprovas devem ficar retidas por 1 ano e em casos especiais por 3 anos.