



INSTITUTO FEDERAL  
DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
Fluminense

MINISTÉRIO DA  
EDUCAÇÃO



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL  
MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL  
*MODALIDADE PROFISSIONAL*

UTILIZAÇÃO DO LODO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES  
DA INDÚSTRIA DE PAPEL, PARA REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E  
CORANTES EM MEIOS AQUOSOS

FELIPE GONÇALVES RIBEIRO

MACAÉ-RJ

2021

FELIPE GONÇALVES RIBEIRO

UTILIZAÇÃO DO LODO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES  
DA INDÚSTRIA DE PAPEL, PARA REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E  
CORANTES EM MEIOS AQUOSOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, área de concentração Sustentabilidade Regional, linha de pesquisa Desenvolvimento, Sustentabilidade e Inovação.

Orientador: Dr. Romeu e Silva Neto

MACAÉ-RJ

2021

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

R484u      Ribeiro, Felipe Gonçalves, 1983-.  
Utilização do lodo proveniente da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, para remoção de metais potencialmente tóxicos e corantes em meios aquosos / Felipe Gonçalves Ribeiro. — Macaé, RJ, 2021.  
xvii, 54 f.: il. color.

Orientador: Romeu e Silva Neto, 1968-.  
Coorientadora: Lilian Rodrigues Avila Ribeiro, 1982-.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) — Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Macaé, RJ, 2021.  
Inclui referências.  
Área de concentração: Sustentabilidade Regional.  
Linha de Pesquisa: Desenvolvimento, Sustentabilidade e Inovação.

1. Lodo residual – Reaproveitamento - Santo Antônio de Pádua (RJ). 2. Resíduos de papel – Reaproveitamento - Brasil. 3. Adsorção. 4. Metais pesados - Toxicologia. 5. Corantes e tingimento – Papel. I. Silva Neto, Romeu e, 1968-, orient. II. Ribeiro, Lilian Rodrigues Avila, 1982-, coorient. III. Título.

CDD 628.3

(23. ed.)

Dissertação intitulada **UTILIZAÇÃO DO LODO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL, PARA REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E CORANTES EM MEIOS AQUOSOS**, elaborada por **Felipe Gonçalves Ribeiro** e apresentada, publicamente perante a Banca Examinadora, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental do Instituto Federal Fluminense - IFFluminense, na área de concentração Sustentabilidade Regional, linha de pesquisa Desenvolvimento, Sustentabilidade e Inovação.

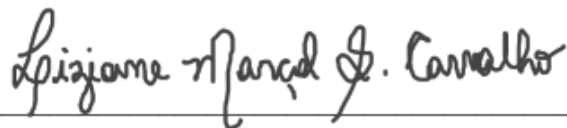
Aprovado em: 29/10/2021

Banca Examinadora:



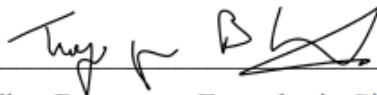
---

Romeu e Silva Neto, Doutor em Engenharia de Produção/Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RIO  
Instituto Federal Fluminense (IFFluminense) – Orientador



---

Liziane Marçal da Silva Carvalho, Doutora em Ciências/Universidade de Franca - UNIFRAN  
Universidade de Franca (UNIFRAN)



---

Tiago Gomes Barroso Carvalho, Doutor em Engenharia Civil/Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF/New York University - NYU  
Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação primeiramente a Deus, por ser a energia essencial em minha vida, autor de meu destino, ao meu irmão Matheus, que incondicionalmente sempre acreditou na minha capacidade, sendo meu melhor e mais antigo amigo, minha mãe Cristina “*in memoriam*”, que de onde estiver, sempre roga por mim e aos meus filhos Alice e Bento, que embora não tivessem conhecimento disto, iluminaram de maneira especial os meus pensamentos, me levando a buscar cada vez mais conhecimento. E não deixando de agradecer de forma grandiosa minha esposa Lilian, que de maneira aguerrida, sempre está ao meu lado, me incentivando sempre.

## AGRADECIMENTOS

A seguinte dissertação não poderia ser realizada sem o precioso apoio de várias pessoas.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Romeu e Silva Neto, por toda paciência, empenho prático com que sempre me orientou neste trabalho. Da mesma forma, tenho que agradecer a todos os professores do curso, que com grande satisfação, sempre puderam compartilhar seus conhecimentos conosco.

Desejo igualmente agradecer a todos meus colegas do Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental, cujo apoio e amizade estiveram presentes em todos os momentos.

Agradeço à coordenadora do curso Técnico em Química do Instituto Federal Fluminense, campus: Campos – centro, Profa. Cíntia Neves Barreto Carneiro por disponibilizar o laboratório para realização de alguns procedimentos técnicos.

Agradeço também a Universidade de Franca (UNIFRAN), Franca – SP, em especial à Técnica de Laboratório Dra. Michelle Saltarelli, e à professora Dra. Liziane Marçal pela disponibilidade em realizar algumas das caracterizações e também pelas discussões.

Às professoras Dra. Angélica Cunha dos Santos e Dra. Bárbara Ferreira de Oliveira, pelas sugestões e orientações gerais no exame de qualificação.

Aos professores Dra. Liziane Marçal e Dr. Tiago Gomes Barroso Carvalho, pela disponibilidade em participar da defesa dessa dissertação, e também pelas sugestões.

Por último, quero agradecer a minha família e amigos pelo apoio incondicional, especialmente a minha esposa Lilian, que ao meu lado, foi mais que esposa, amiga e orientadora neste trabalho, e ao meu irmão Matheus, que sempre acreditou em meu potencial. Obrigado.

**EPÍGRAFE**

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”. (John F. Kennedy)

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ranking dos países quanto a pesquisa em resíduos de papel tanto no Brasil quanto no mundo.....	11
Figura 2 – Ranking das principais universidades ou instituições de pesquisa quanto a publicações sobre resíduos de papel no Brasil e em todo o mundo.....	13
Figura 3 – Evolução temporal do número de publicações em todos os temas no mundo entre os anos de 2000 a 2016.....	15
Figura 4 – Evolução temporal do número de publicações em todos os temas no Brasil entre os anos de 2000 a 2016.....	15
Figura 5 – Evolução temporal do número de publicações sobre o tema resíduos de papel no mundo entre os anos de 2000 a 2019.....	16
Figura 6 – Evolução temporal do número de publicações sobre o tema resíduos da indústria de papel no Brasil ente os anos de 2000 a 2019.....	17
Figura 7 – Principais autores e número de publicações de cada um deles sobre resíduos de indústria de papel no Brasil e no mundo.....	18
Figura 8 – Dez principais periódicos e número de publicações de cada um deles sobre resíduos da indústria de papel no mundo.....	18
Figura 9 – Macroáreas de pesquisa em que o tema “resíduos da indústria de papel” apresenta maior porcentagem de publicações (a) no mundo, e (b) no Brasil.....	19
Figura 10 – Fluxograma representativo do processo de produção do papel.....	29
Figura 11 – Lodo primário proveniente da estação de tratamento de efluentes da COPAPA (a), lodo coletado (b) e lodo armazenado (c).....	38
Figura 12 – Lodo seco (a), lodo sendo peneirado em peneira de abertura de 850 mm (b) e lodo após o processo de peneiramento (c).....	39
Figura 13 – Lodo seco (a), lodo tratado à 300°C (b) e lodo tratado à 600°C (c).....	40
Figura 14 – Solução de Alaranjado II (a), de Cloreto de Crômio (b) e de Azul de Metileno (c).....	42
Figura 15 – Difratoograma de raios-X do lodo seco, tratado a 300 e a 600°C, onde: k = caulinita; cel = celulose; c = calcita.....	44
Figura 16 – Representação esquemática da caulinita.....	45
Figura 17 – Estrutura da celulose, um polímero de glicose.....	45
Figura 18 – Espectros de absorção na região do infravermelho do lodo seco e do lodo tratado a 300 e 600°C.....	46
Figura 19 – Espectros de UV-Vis dos sobrenadantes das soluções de Cr <sup>3+</sup> , do branco, do lodo seco e dos lodos tratados à 300 e 600°C.....	48
Figura 20 – Espectros de UV-Vis dos sobrenadantes do corante azul de metileno, do branco, do lodo seco e dos lodos tratados à 300 e 600°C.....	49
Figura 21 – Espectros de UV-Vis dos sobrenadantes do corante alaranjado II, do branco, do lodo seco e dos lodos tratados à 300 e 600°C.....	49



### LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processo de geração dos principais resíduos sólidos em complexos integrados de celulose e papel.....	06
Tabela 2 – Estimativa de resíduos gerados (base úmida) em uma planta de celulose kraft branqueada com capacidade nominal de 1.000 t dia <sup>-1</sup> .....	08
Tabela 3 – Leis que regem os estudos bibliométricos.....	10
Tabela 4 – Desempenho da pesquisa brasileira por estado, entre os anos de 2011 a 2016.....	14
Tabela 5 – Características físico-químicas de lodos de uma fábrica de papel e celulose.....	26

### LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Ranking dos 10 países na produção e exportação mundial de celulose em 2015.....	12
Quadro 2 – Atribuições de bandas de absorção na região do infravermelho para o lodo seco, tratado a 300°C e tratado a 600°C.....	46

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

Al – alumínio  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de alumínio  
Ca – Cálcio  
CaO – Óxido de cálcio  
CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de cálcio  
Ca(ClO)<sub>2</sub> – Hipoclorito de cálcio  
°C – Graus celsius  
cm – Centímetro  
C – Carbono  
COPAPA – Companhia Paduana de Papéis  
Co – Cobalto  
Cr – Crômio  
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio  
DRX – Difractometria de raios X  
ETE – Estação de tratamento de efluentes  
EUA – Estados Unidos da América  
g – Grama  
H – Hidrogênio  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de hidrogênio  
HNO<sub>3</sub> – Ácido Nítrico  
IFFluminense – Instituto Federal Fluminense  
IV – Infravermelho  
KBr – Brometo de potássio  
K<sub>2</sub>O – Óxido de potássio  
K – Potássio  
L – Litro  
mg – Miligrama  
Mg – Magnésio  
MgO – Óxido de magnésio  
min – Minuto  
mL – Mililitro  
mm – Milímetro

mmol – Milimol

N – Nitrogênio

Na – Sódio

NaClO – Hipoclorito de sódio

NBR – Norma Técnica Brasileira

nm – Nanômetro

O – Oxigênio

OH – Hidroxila

O<sub>3</sub> – Ozônio

P – Fósforo

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Pentóxido de fósforo

PIB – Produto Interno Bruto

PPEA – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

RJ – Rio de Janeiro

Si – Silício

SiO<sub>2</sub> – Óxido de silício

UV-Vis – Ultravioleta - visível

Θ – teta

α – alfa

% – por cento

# UTILIZAÇÃO DO LODO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL, PARA REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E CORANTES EM MEIOS AQUOSOS

## RESUMO

A crescente geração de resíduos sólidos, seja de origem agrícola, industrial ou urbana, consiste em um dos maiores problemas ambientais da atualidade. No processo de fabricação do papel, ocorre a geração de um resíduo em forma líquida com alto teor de sólidos em suspensão. Esse líquido é submetido a um tratamento primário e desaguamento, gerando assim uma forma sólida denominado lodo primário. Esse trabalho tem como objetivo utilizar o lodo proveniente da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, para remoção de metais potencialmente tóxicos e corantes em meios aquosos. Primeiramente, foi realizada uma pesquisa para apresentar indicadores bibliométricos a respeito do tema “Resíduos da Indústria de Papel”, no Brasil e no mundo, utilizando-se para isso, a base Scopus, limitando-se a busca aqueles artigos publicados em periódicos, e considerando o período de 2000 a 2019. Deste estudo, foi possível observar que o Brasil ocupa a décima sétima posição no número de artigos publicados sobre o tema resíduos da indústria de papel. Os resultados também indicaram que o Brasil tem apresentado maiores taxas de crescimento de publicação do que a média mundial. Vale ressaltar que a área de Ciências Ambientais tem grande relevância na pesquisa sobre o tema em estudo, tanto no Brasil, quanto no mundo. Posteriormente, foi realizada a coleta do lodo primário de uma indústria de papel de Santo Antônio de Pádua – RJ, onde esse lodo foi seco à 105°C por 24 horas, triturado, peneirado, e determinado o seu teor de umidade. Em seguida, uma parte deste lodo foi tratada à 300°C e outra parte à 600°C. Essas amostras foram caracterizadas através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, e da difratometria de raios-X. Posteriormente, foi realizado testes de adsorção do lodo seco e dos lodos tratados à 300°C e 600°C frente ao metal crômio e também aos corantes: azul de metileno e alaranjado II. Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que o resíduo lodo primário da indústria de papel é constituído principalmente por calcita, caulinita e celulose, e que o tratamento térmico influencia na composição química do mesmo. A partir dos testes da capacidade adsorção do lodo frente ao metal  $\text{Cr}^{3+}$ , aos corantes: azuis de metileno e alaranjado II, pode-se concluir também que o lodo primário da indústria de papel é um material eficiente tanto para remoção de metais potencialmente tóxicos, como também de corantes de meios aquosos, apresentando eficiência máxima de adsorção de 73,17% para adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ , 87,69% para o corante azul de metileno, e 80,37% para o corante alaranjado II.

**Palavras-chave:** Resíduos de papel; Bibliometria; Base de dados; Adsorção; Metal Potencialmente Tóxico.

**USE OF SLUDGE FROM THE EFFLUENT TREATMENT STATION OF THE PAPER INDUSTRY, TO REMOVE POTENTIALLY TOXIC METAL AND DYES IN AQUEOUS MEDIA**

**ABSTRACT**

*The growing generation of solid waste, whether of agricultural, industrial or urban origin, is one of the biggest environmental problems today. In the paper manufacturing process, there is the generation of a residue in liquid form with a high content of suspended solids. This liquid is subjected to a primary treatment and dewatering, thus generating a solid form called primary sludge. This work aims to use the sludge from the effluent treatment station of the paper industry to remove potentially toxic metals and dyes in aqueous media. First, a research was carried out to present bibliometric indicators on the theme "Waste from the Paper Industry", in Brazil and in the world, using the Scopus database, limiting the search to those articles published in journals, and considering the period from 2000 to 2019. From this study, it was possible to observe that Brazil occupies the seventeenth position in the number of articles published on the topic of waste from the paper industry. The results also indicated that Brazil has shown higher publication growth rates than the world average. It is worth mentioning that the area of Environmental Sciences has great relevance in research on the subject under study, both in Brazil and in the world. Subsequently, primary sludge was collected from a paper industry in Santo Antônio de Pádua - RJ, where this sludge was dried at 105°C for 24 hours, crushed, sieved, and its moisture content determined. Then, a part of this sludge was treated at 300°C and another part at 600°C. These samples were characterized by infrared absorption spectroscopy and X-ray diffraction. Subsequently, adsorption tests were carried out on the dry sludge and sludge treated at 300°C and 600°C against the heavy metal chromium and also the dyes: methylene blue and orange II. Through the results obtained, it can be concluded that the primary sludge residue from the paper industry is mainly constituted by calcite, kaolinite and cellulose, and that the heat treatment influences its chemical composition. From the tests of the adsorption capacity of the sludge against the potentially toxic metal Cr<sup>3+</sup>, to the dyes: methylene blue and orange II, it can also be concluded that the primary sludge of the paper industry is an efficient material both for the removal of potentially toxic metals, as well as dyes from aqueous media, with maximum adsorption efficiency of 73.17% for Cr<sup>3+</sup> adsorption, 87.69% for methylene blue dye, and 80.37% for orange dye II.*

**Keywords:** Paper Waste; Bibliometrics; Database; Adsorption; Potentially Toxic Metal.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE QUADROS.....	viii
LISTA DE ABREVITURAS E SIGLAS.....	ix
RESUMO.....	xi
<i>ABSTRACT</i> .....	xii
APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	1
<b>ARTIGO CIENTÍFICO 1: INDICADORES BIBLIOMÉTRICOS DOS ARTIGOS SOBRE “RESÍDUOS DA INDÚSTRIA PAPEL” NA BASE SCOPUS.....</b>	<b>2</b>
1. INTRODUÇÃO.....	4
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3. MATERIAL E MÉTODO.....	11
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	11
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	20
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	20
<b>ARTIGO CIENTÍFICO 2: UTILIZAÇÃO DO LODO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL, PARA REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E CORANTES EM MEIOS AQUOSOS.....</b>	<b>24</b>
1. INTRODUÇÃO.....	26
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	28
3. MATERIAL E MÉTODO.....	37
3.1. Material.....	37
3.2. Método.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	52
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DA DISSERTAÇÃO.....	57

## APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho tem por finalidade, contribuir para o programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, área de concentração Sustentabilidade Regional, linha de pesquisa Desenvolvimento, Sustentabilidade e Inovação.

O objetivo deste trabalho é utilizar o lodo proveniente da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, para remoção de metais potencialmente tóxicos e corantes em meios aquosos.

A crescente geração de resíduos sólidos, seja de origem agrícola, industrial ou urbana, consiste em um dos maiores problemas ambientais da atualidade. (ALAM; AHMADE, 2013, apud VENZON et al., 2018). Nas grandes metrópoles brasileiras estão concentradas aproximadamente 160 mil indústrias de transformação, as quais geram anualmente cerca de 98 milhões de toneladas de resíduos sólidos industriais (IPEA, 2012). A disposição adequada desses resíduos passou a ser primordial para a preservação ambiental, surgindo à necessidade de se desenvolverem mecanismos para promover a sensibilização e a busca de soluções para a implantação de tecnologias capazes de, a um só tempo, minimizar os impactos decorrentes da disposição destes resíduos no ambiente e reduzir os custos envolvidos nessa atividade. (LUCAS; BENATTI, 2008).

Portanto, essa dissertação foi dividida em dois artigos, onde o primeiro artigo visou a realização de uma pesquisa para apresentar indicadores bibliométricos a respeito do tema “Resíduos da Indústria de Papel”, no Brasil e no mundo, utilizando-se para isso, a base Scopus, e limitando-se a busca àqueles artigos publicados em periódicos, considerando o período de 2000 a 2019. Posteriormente, o segundo artigo visou a realização da coleta do lodo após passar pelo processo de decantação e centrifugação na estação de tratamento de efluentes da COPAPA (Companhia Paduana de Papéis), onde esse lodo foi seco à 105°C por 24 horas, triturado, peneirado, e determinado o seu teor de umidade. Assim, uma parte deste lodo foi tratada à 300°C e outra parte à 600°C, e essas amostras foram caracterizadas através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho e da difratometria de raios-X. Posteriormente, foi realizado testes de adsorção do lodo seco e dos lodos tratados à 300°C e 600°C frente ao metal crômio e também frente aos corantes: azul de metileno e alaranjado II.

## ARTIGO CIENTÍFICO 1

### INDICADORES BIBLIOMÉTRICOS DOS ARTIGOS SOBRE “RESÍDUOS DA INDÚSTRIA PAPEL” NA BASE SCOPUS

*BIBLIOMETRIC INDICATORS OF ARTICLES ON "PAPER MILL WASTE" ON SCOPUS BASE*

Felipe Gonçalves Ribeiro - IFFluminense/PPEA

Romeu e Silva Neto - IFFluminense/PPEA

#### RESUMO

As indústrias de papel e celulose, geram uma quantidade razoável de resíduos sólidos como efluentes, que equivale a 62 milhões de metros cúbicos diários, o que mostra a importância do conhecimento científico nesta área. As análises bibliométricas são ferramentas utilizadas no estudo e compreensão de temas, o qual possibilita a construção de indicadores sobre a dinâmica e evolução da informação científica e tecnológica de determinadas disciplinas, áreas, organizações ou países. Portanto, o objetivo deste estudo é apresentar indicadores bibliométricos a respeito do tema “Resíduos da Indústria de Papel”, no Brasil e no mundo, utilizando-se para isso, a base Scopus. A pesquisa foi realizada usando o termo *"Paper Mill Waste"*, limitando-se a busca àqueles artigos publicados em periódicos, e considerando o período de 2000 a 2019. Os dados obtidos foram compilados e apresentaram informações relacionadas ao número de publicações por ano, a quantidade de publicações por país, e a quantidade de publicações por autor, por periódico e por instituição. Deste estudo, foi possível observar que o Brasil ocupa a décima sétima posição no número de artigos publicados sobre o tema resíduos da indústria de papel. Os resultados também indicaram que o Brasil tem apresentado maiores taxas de crescimento de publicação do que a média mundial, onde os grandes centros de pesquisa do País continuam sendo responsáveis pela maior parte das publicações. Vale ressaltar que a área de Ciências Ambientais tem grande relevância na pesquisa sobre o tema em estudo, tanto no Brasil, quanto no mundo.

**Palavras-chave:** Resíduos Industriais; Bibliometria; Resíduos Sólidos; Base de Dados.



### **ABSTRACT**

*Pulp and paper industries generate a reasonable amount of solid waste as effluents, equivalent to 62 million cubic meters per day, which shows the importance of scientific knowledge in this area. Bibliometric analyses are tools used in the study and understanding of themes, which enable the construction of indicators on the dynamics and evolution of scientific and technological information in certain disciplines, areas, organizations or countries. Therefore, the objective of this study is to present bibliometric indicators on the subject "Paper Industry Waste", in Brazil and in the world, using for this, the Scopus database. The search was conducted using the term "Paper Mill Waste", limiting the search to those articles published in journals, and considering the period from 2000 to 2019. The data obtained was compiled and presented information related to the number of publications per year, the number of publications per country, and the number of publications per author, per journal, and per institution. From this study, it was possible to observe that Brazil ranks seventeenth in the number of articles published on the topic of paper industry waste. The results also indicated that Brazil has presented higher rates of publication growth than the world average, where the major research centers in the country continue to be responsible for most of the publications. It is worth noting that the area of Environmental Sciences has great relevance in research on the subject under study, both in Brazil and worldwide.*

**Keywords:** *Industrial Waste; Bibliometrics; Solid Waste; Database.*

## 1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente a indústria de papel e celulose está ligada a uma infinidade de problemas, tais como, o grande consumo de recursos naturais, como madeira para produção, a poluição de atmosfera com a geração de gases, e a a geração de uma quantidade considerável de resíduos sólidos como efluentes (DEMIREL; ALTIN, 2017). De acordo com Feitosa, Berwanger e Hilgemann (2015), efluente é a terminologia utilizada para identificar os lançamentos de líquidos provenientes de diversas atividades ou processos. Como resíduos sólidos da indústria de papel e celulose, pode-se citar o lodo de cal, a cinza de caldeira, e o lodo primário e secundário, onde todos esses resíduos são provenientes de diferentes processos operacionais (MONTE et al., 2009).

Os resíduos sólidos gerados na indústria de papel e celulose são considerados pela legislação brasileira como não-perigosos (classe II). No entanto, é considerável a quantidade e variedade desses resíduos. A maior parte das unidades possui hoje aterros controlados para a deposição segura dos resíduos, assim como dispõe de mecanismos para a sua separação por tipos, permitindo o tratamento, reciclagem, reutilização ou valorização energética de parte dos resíduos produzidos, reduzindo deste modo a necessidade de deposições em aterro (MIRANDA, 2008).

A divulgação dos estudos de determinado assunto garante a credibilidade da academia de produzir conhecimento, proporcionando à sociedade e à comunidade acadêmica acesso ao saber, a reputação exigida por esse processo e pode ser garantida com a publicação em revistas científicas. Sendo assim, as análises bibliométricas possuem importante relevância no estudo e compreensão dos temas (AVILA, 2020). Assim, a utilização de métodos bibliométricos, ou seja, métodos estatísticos e matemáticos para analisar e construir indicadores sobre a dinâmica e evolução da informação científica e tecnológica de determinadas disciplinas, áreas, organizações ou países é de extrema importância.

Atualmente existem variados bancos de dados indexados para pesquisa, entre os quais têm destaque internacional o *Thompson ISI Web of Science*, o *Scopus* e o *SCieLo* (KRÄMER, 2017). Para Meho (2006), a *Elsevier*, produtora do *Scopus*, fornece informações factuais substanciais sobre o banco de dados, incluindo o número de registros e a lista de títulos indexados, além de recursos poderosos para navegação, pesquisa, classificação e salvamento de funções, bem como exportação para software de gerenciamento de citações.

Portanto, o objetivo do presente trabalho é apresentar indicadores bibliométricos a respeito do tema “Resíduos da Indústria de Papel”, no Brasil e no mundo, utilizando-se para isso, a base Scopus.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Resíduos de Papel

As indústrias de celulose e papel representam um setor de extrema importância econômica e ambiental, devido principalmente, aos seus reflexos em corpos d'água. Por utilizarem grandes volumes de água, estas indústrias geram também grandes quantidades de efluentes contendo substâncias tóxicas. Diariamente, a indústria de papel e celulose libera mais de 62 milhões de metros cúbicos de efluentes, o que corresponde ao consumo doméstico de água de, aproximadamente, 200 milhões de pessoas. As áreas mais críticas da indústria, em relação às características do efluente, são o cozimento e o branqueamento. O processo de cozimento é responsável pela geração de efluentes com alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), turbidez, cor, sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido. Já os efluentes resultantes do processo de branqueamento são fortemente coloridos e contêm mais de 300 componentes orgânicos, principalmente fenóis clorados, os quais apresentam toxicidade para muitos organismos aquáticos, além da alta resistência à degradação (SILVEIRA, 2010).

Os resíduos sólidos gerados na indústria de papel e celulose são considerados pela legislação brasileira como não-perigosos (classe II). No entanto, é considerável a quantidade e variedade, desses resíduos. A maior parte das unidades possui hoje aterros controlados para a deposição segura dos resíduos, assim como dispõe de mecanismos para a sua separação por tipos, permitindo o tratamento, reciclagem, reutilização ou valorização energética de parte dos resíduos produzidos, reduzindo deste modo a necessidade de deposições em aterro (DE MIRANDA, 2008).

Segundo Maeda et al. (2015), os principais resíduos gerados no processamento da madeira para extração da celulose, juntamente com os processos geradores e a composição dos resíduos, estão apresentados na tabela 1. De acordo com o autor, a referida tabela especifica todos os resíduos e a partir de quais processos eles são gerados.

Tabela 1: Processo de geração dos principais resíduos sólidos em complexos integrados de celulose e papel

Resíduo	Processo de geração	Fonte <sup>1</sup>
Resíduos da colheita de madeira	Colheita da madeira	(a)
Cascas do descascador	Na obtenção de cavacos para cozimento, nas operações de descascar e lavar toras, picar toras e peneiras cavacos, sendo os cavacos retidos nas peneiras repicados. Nesse caso, os resíduos são constituídos pelas cascas da madeira e finos (serragem) do peneiramento.	(a)
Resíduos da depuração da polpa não branqueada	A polpa resultante do cozimento dos cavacos é depurada por meio de peneiras vibratórias e depuradores centrífugos antes de ser submetida à lavagem e engrossamento. Basicamente, os resíduos são constituídos de nós da madeira e cavacos não cozidos ou parcialmente cozidos.	(a)
<i>Dregs</i>	Gerado na cadeia de recuperação do licor de cozimento (clarificação do licor verde), sendo uma impureza do processo de combustão do licor negro concentrado. O <i>dregs</i> é um resíduo sólido, de cor escura, odor característico e natureza alcalina, de granulometria fina. Na sua composição predominam o CaO – 35,7%, silicatos - 30,4% e carbono orgânico – 20,8%, seguidos por MgO – 3,62%, Na – 4,7%, metais – 3,2%, sulfitos e N. Os metais originam-se do desgaste dos equipamentos e dos insumos utilizados no processo.	(a)
<i>Grits</i>	Gerado no processo de decomposição térmica da lama de carbonato de cálcio proveniente da caustificação do forno de cal (apagamento da cal	(a)

virgem). É um resíduo de coloração amarelada, sem odor, de natureza alcalina com granulometria média. Em sua composição predomina o CaO – 53%, silicatos 41,5%, MgO – 1,83% e K<sub>2</sub>O – 1,2%. Os teores de metais e sódio são menores, comparados aos presentes no *dregs*, sendo 0,84% e 0,13%, respectivamente.

Lama de cal

A lama de cal também é gerada na etapa de recuperação do licor de cozimento. Na etapa de caustificação é utilizada a cal hidratada, a qual, após o uso, se transforma em carbonato de cálcio, sendo tratada num processo de combustão e hidratação para retornar ao processo como cal hidratada. Em momentos em que haja necessidade de realizar manutenção do forno de cal, o carbonato de cálcio (lama de cal), necessita ser descartado. A lama de cal é um sólido de coloração cinza claro, homogêneo e sem odor característico. Esse resíduo é rico em Ca – 23%, pobre em Mg – 8,2% e com a presença de sódio em baixos níveis – 2,6%.

(b)

Cinzas das caldeiras  
auxiliares

Gerados em caldeiras de cogeração de energia, principalmente pela queima de biomassa de madeira – cavacos e cascas. A composição da cinza depende da matéria prima utilizada. Trata-se de um resíduo alcalino, com predomínio em sua composição típica de CaO – 25 a 35%, SiO<sub>2</sub> – 18 a 25%, K<sub>2</sub>O – 10 a 15%, MgO – 6 a 7% e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 1,6 a 3,4%.

(a)

Lodo de ETE

Os efluentes líquidos gerados nos processos são tratados em estações de tratamentos e estão divididos em três etapas: a) primário (decantação – impurezas e fibras não recuperáveis); b) secundário

(a)

(reator biológico – matéria orgânica); c) terciário (clarificação – basicamente hidróxido de alumínio). Por questões financeiras, há casos em que os lodos são adensados e desaguados conjuntamente. O resíduo gerado no tratamento de efluentes em complexos integrados de reciclagem de aparas de papel apresenta características químicas distintas daquelas geradas dos complexos integrados de celulose e papel. No caso dos complexos integrados de celulose e papel, na composição típica do conjunto dos lodos predomina a matéria orgânica – 73,3%, seguida de insolúveis em HNO<sub>3</sub> – 11,4%, alumínio – 7,9%, cloretos – 4,1%, fósforo – 1,3%, enxofre 0,37% e N total – 0,87%.

(Fonte: Maeda et al., modificada pelo Autor, 2015, Onde: <sup>1</sup>(a) Confederação Nacional da Indústria (2009); <sup>1</sup>(b) Bergamim et al. (1994)).

Além disso, ainda de acordo com Maeda et al. (2015), há uma estimativa de geração de resíduos de base úmida em um complexo de celulose e papel (tabela 2). Vale ressaltar que é uma planta de celulose kraft branqueada, com capacidade nominal de 1.000 t dia<sup>-1</sup>.

Tabela 2: Estimativa de resíduos gerados (base úmida) em uma planta de celulose kraft branqueada com capacidade nominal de 1.000 t dia<sup>-1</sup>

Resíduo gerado*	Base úmida (t dia <sup>-1</sup> )	
	Massa gerada	%
Manuseio madeira/cavacos	13	3,5
Depuração de polpa	104	27,7
<i>Dregs</i>	25	6,7
<i>Grits</i>	9	2,4
Cinza leve	2,6	0,7
Lodos	220	58,6
Preparação salmoura	1,5	0,4
<b>Total</b>	<b>375,1</b>	<b>100,0</b>

(Fonte: Maeda et al., modificada pelo autor, 2015).

Baseado nos principais problemas ambientais e socioeconômicos do País, todos decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos, em 2010, institui-se a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12.305/10. A PNRS estabelece a responsabilidade compartilhada entre os geradores de resíduos, que abrange: os fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, o cidadão e os titulares de serviços de manejo dos resíduos sólidos urbanos (RSU), na logística reversa dos resíduos e embalagens pós consumo. A referida Lei, posiciona o Brasil em patamar de igualdade aos principais países desenvolvidos ao que se refere ao marco legal, no entanto, a PNRS não detalha sobre a regulamentação da produção dos resíduos sólidos industriais (MACHADO; TEIXEIRA e VILANI, 2015).

## **2.2. Bibliometria**

A divulgação dos estudos de determinado assunto garante a credibilidade da academia de produzir conhecimento, proporcionando à sociedade e à comunidade acadêmica acesso ao saber, a reputação exigida por esse processo e pode ser garantida com a publicação em revistas científicas. Sendo assim, as análises bibliométricas possuem importante relevância no estudo e compreensão dos temas (AVILA, 2020).

Então, Ramos (2017) afirma que além de regulares e críticas análises sobre publicações prévias, a mensuração das taxas de produtividade, seja por autores, instituições ou países assume a função de indicadores das potencialidades destes, subsidiando a alocação de recursos a serem investidos nas áreas definidas. Para isso, é essencial a utilização de técnicas avaliativas peculiares, com abordagens quantitativas, qualitativas ou quali-quantitativas.

Para complementar tais lacunas epistêmicas, a bibliometria vem como uma técnica estatística sobre a performance produtiva de determinada área do conhecimento, uma espécie de análise quantitativa da informação, algo parecido com o processo demográfico ao se recensear uma população (FONSECA, 1986).

Ainda com foco neste assunto, é indissociável a citação de três pesquisadores e suas leis, conforme tabela 3.

Tabela 3: Leis que regem os estudos bibliométricos

LEI	MEDIDA	CRITÉRIO	OBJETIVO PRINCIPAL
<b>Lei de Bradford</b>	Grau de atração do periódico	Reputação do Periódico	Identificar os periódicos mais relevantes e que dão maior vazão a um tema específico
<b>Lei de Zipf</b>	Frequência de palavra-chave	Lista ordenada de temas	Estimar os temas mais recorrentes relacionados a um campo de conhecimento
<b>Lei de Lotka</b>	Produtividade do autor	Tamanho-frequência	Levantar o impacto da produção de um autor numa área de conhecimento

(Fonte: Chueke, 2015).

Vale ressaltar que outras formas de avaliação quantitativa como a própria bibliometria, pode-se citar a cienciometria, a informetria e a webometria (GUEDES; BORSCHIVER, 2005).

Assim, de acordo com Guedes (2012), a bibliometria é uma ferramenta capaz de minimizar a subjetividade na indexação e busca de informações. A autora afirma que esta técnica pode auxiliar no gerenciamento de investimentos à pesquisa, já que é capaz de subsidiar a sistematização de informações científico-tecnológicas.

## 2.2. Base Scopus

A celeridade na publicação, se comparado a um livro e a credibilidade, fruto da revisão intelectual entre os pares acadêmicos, faz dos periódicos e revistas científicas o alvo preferido dos cientistas quando buscam a divulgação de seus trabalhos.

Atualmente há variados bancos de dados indexados para pesquisa, entre os quais têm destaque internacional o *Thompson ISI Web of Science*, o *Scopus* e o *SCieLo* (KRÄMER, 2017).

Para Meho (2006), a *Elsevier*, produtora do *Scopus*, fornece informações factuais substanciais sobre o banco de dados, incluindo o número de registros e a lista de títulos indexados, além de recursos poderosos para navegação, pesquisa, classificação e salvamento de funções, bem como exportação para software de gerenciamento de citações.

A busca base pode se dá por assuntos, ano de publicação, áreas de conhecimento e com delimitação de campos de dados. Já a pesquisa avançada permite estruturas complexas, com o uso de operadores booleanos e códigos dos campos de dados (SILVA; FILHO; PINTO, 2009).



### 3. MATERIAL E MÉTODO

A coleta de dados na base *Scopus*, disponível no Portal Periódicos da Capes, foi realizada no dia 11 de outubro de 2019, sendo usados o termo “*Paper Mill Waste*” que numa tradução livre significa resíduos da indústria de papel. Buscaram-se os artigos que contivessem este termo no título, resumo ou palavras-chaves, limitando-se a busca àqueles artigos publicados em periódicos. Para o cálculo da taxa de crescimento da pesquisa o período considerado foi de 2000 a 2019. As expressões de busca com operadores booleanos foram:

*TITLE-ABS-KEY ("Paper Mill Waste") and (LIMIT-TO (DOCTYPE, "ar"))*: 122

*TITLE-ABS-KEY ("Paper Mill Waste") and (LIMIT-TO (DOCTYP, "ar")) and (LIMIT-TO (AFFILCOUNTRY, "Brazil"))*: 3

*TITLE-ABS-KEY (a) and (LIMIT-TO (DOCTYPE, "ar"))*: 25510886

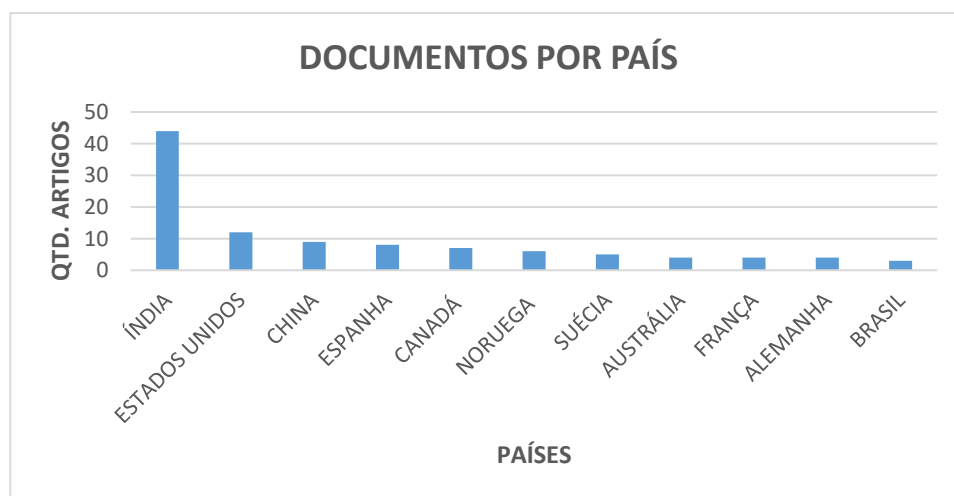
*TITLE-ABS-KEY (a) and (LIMIT-TO (DOCTYPE, "ar")) and (LIMIT-TO (AFFILCOUNTRY, "Brazil"))*: 662337

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Principais países nas publicações do tema

A figura 1 traz em paralelo dois cenários que contextualizam a participação dos países na pesquisa mundial.

Figura 1: Ranking dos países quanto a pesquisa em resíduos de papel tanto no Brasil quanto no mundo



(Fonte: *Scopus*, modificado pelo Autor, 2019).

Os Estados Unidos da América (EUA) aparecem na liderança apenas no cenário de pesquisa em “todos os temas”, um reflexo claro de uma cultura que reconhece o valor do conhecimento e investe cerca de 3% do seu produto interno bruto (PIB) em pesquisa e desenvolvimento, o que resultou no ano de 2013 em um investimento absoluto de US\$ 450 bilhões (CALEIRO, 2014). Contudo, o domínio norte americano, que contribui com 24,68% das publicações em “todos os temas”, não é tão latente no assunto “resíduos da indústria de papel”, onde o país publica 10,17% dos trabalhos.

Um dado que chama atenção nesta comparação é o salto da Índia, que passa do sétimo lugar, com 4,05% das publicações em assuntos gerais para o primeiro lugar, com 16,12% quando trata-se exclusivamente de resíduos da indústria de papel. Esse interesse se deve primordialmente, ao rápido crescimento populacional e ao rápido desenvolvimento econômico, o que exerce uma pressão significativa sobre o ambiente natural. Como peculiaridade, a Índia tem uma história surpreendentemente rica em regulamentos ambientais que datam da década de 1970 (GREENSTONE; HANNA, 2014).

O Brasil ocupa a 13ª posição em publicações sobre “todos os temas”, com 2,59% do total, cenário que não é um pouco alterado em um contexto sobre resíduos da indústria de papel, em que o país ocupa a 17ª posição, concentrando 1,48% das publicações.

De acordo com Souza et al. (2016), o Brasil no ano de 2015 ocupou a 4ª posição como produtor de papel, já como exportador, atuou na 1ª posição exportando 10,6 milhões de toneladas, o que corresponde a 20% do mercado de exportação, onde tal atividade gera um valor de US\$ 4,9 bilhões (Quadro 1).

Quadro 1: Ranking dos 10 países na produção e exportação mundial de celulose em 2015

Produção			Exportações					
País	Milhões (t)	Participação (%)	Ranking	País	Milhões (t)	Participação (%)	Valores (bilhões US\$)	% Produção
<b>Mundo</b>	<b>180,9</b>	<b>100</b>	<b>Total Mundial</b>		<b>53,8</b>	<b>100</b>	<b>30,8</b>	<b>30</b>
<b>∑ 10 países</b>	<b>150,8</b>	<b>85</b>	<b>∑ 10 países</b>		<b>45,5</b>	<b>85</b>	<b>25,7</b>	<b>25</b>
EUA	48,5	27	1º	<b>Brasil</b>	10,6	20	4,9	62
China	17,8	10	2º	Canadá	9,3	17	5,5	53
Canadá	17,6	10	3º	EUA	7	13	4,6	14
<b>Brasil</b>	17,2	10	4º	Chile	4,6	9	2,6	90
Suécia	11,1	6	5º	Indonésia	3,5	7	1,7	52
Finlândia	10,2	6	6º	Finlândia	2,9	5	1,8	28
Japão	8,7	5	7º	Suécia	2,9	5	1,9	26
Rússia	7,9	4	8º	Rússia	2,2	4	1,1	28
Indonésia	6,7	4	9º	Uruguai	1,4	3	0,9	21
Chile	5,1	3	10º	Alemanha	1,1	2	0,7	22
Resto do mundo	30,1	16	Resto do mundo		7,7	14	4,7	26

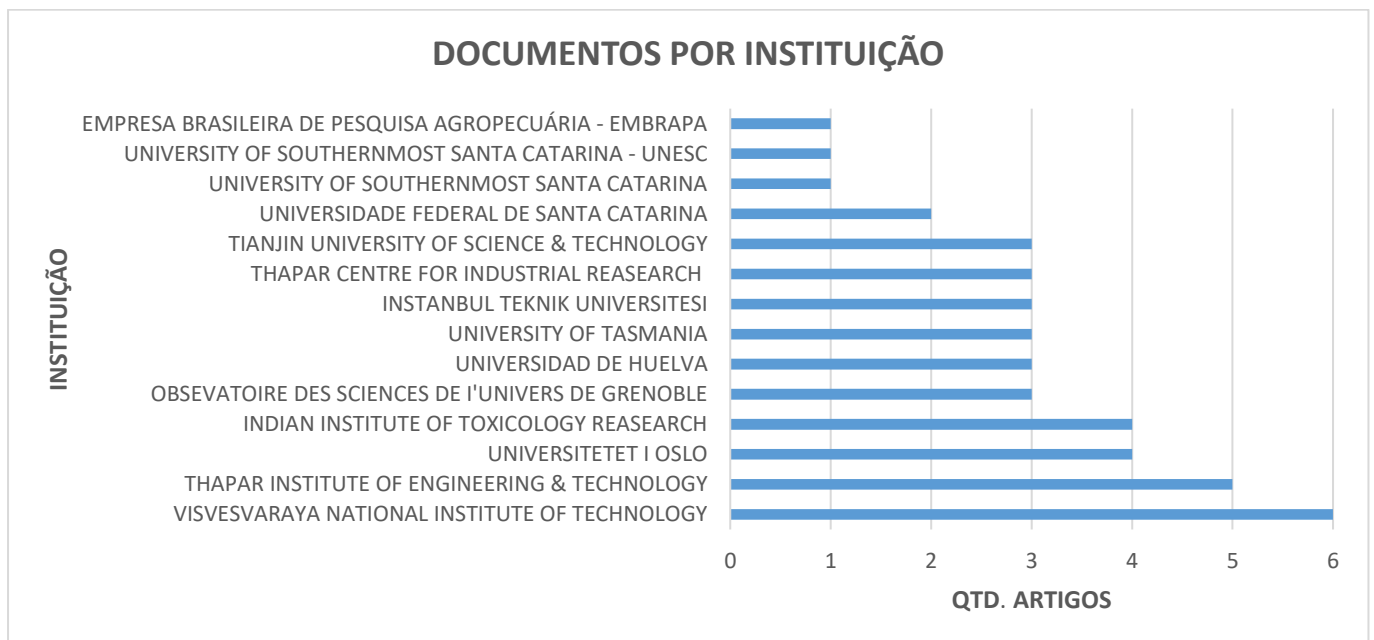
(Fonte: Souza et al., 2016).

Assim, mesmo o Brasil ocupando uma importante posição na produção e exportação de papel, observa-se uma falta de investimento proporcionalmente no que diz respeito à produção de artigos científicos sobre resíduos da indústria do papel, onde o País possui apenas 3 artigos publicados na base *Scopus*, o que equivale a 1,48% das publicações.

#### 4.2. Principais instituições nas publicações do tema

A busca do total de publicações, por instituição, forneceu um paralelo entre as 10 maiores entidades com maior número de trabalhos emitidos sobre resíduos da indústria de papel no Brasil e no mundo (Figura 2).

Figura 2: Ranking das principais universidades ou instituições de pesquisa quanto a publicações sobre resíduos de papel no Brasil e em todo o mundo



(Fonte: *Scopus*, modificado pelo Autor, 2019).

Como pode ser observado, há uma total dominância dos institutos chineses neste campo temático, já que entre as 10 instituições que mais pesquisam o referido assunto, 6 são chinesas, o que corresponde a 71,2 % das publicações entre o top 10. Tal empenho pode ser explicado por assim como no Brasil, a China sofrer com uma má distribuição hídrica. Um claro exemplo disto é o planalto da China Setentrional, uma área ao norte do país com aproximadamente 200 milhões de habitantes e com a disponibilidade de água abaixo de 150 m<sup>3</sup>/ano (ZHAO et al., 2015). Além de má distribuída, as águas residuais domésticas dobraram em uma década, passando de 13,1 bilhões de toneladas em 1995, para

26,1 bilhões em 2004, e destes, apenas 32% são tratados, segundo a Administração Estatal de Proteção Ambiental da China (SHAO et al., 2006).

No Brasil, a Universidade Federal de Santa Catarina conservou seu papel de maior expoente da pesquisa nacional, com o maior número de pesquisas também nessa área.

Os centros de pesquisa catarinenses estão entre os 10 que mais publicam no Brasil, conforme pode ser observado na tabela 4, e no estudo sobre resíduos da indústria de papel, isso não é diferente, o Estado de Santa Catarina encontra-se em 1º lugar em publicações (CROSS et al., 2017).

Tabela 4: Desempenho da pesquisa brasileira por estado, entre os anos de 2011 a 2016

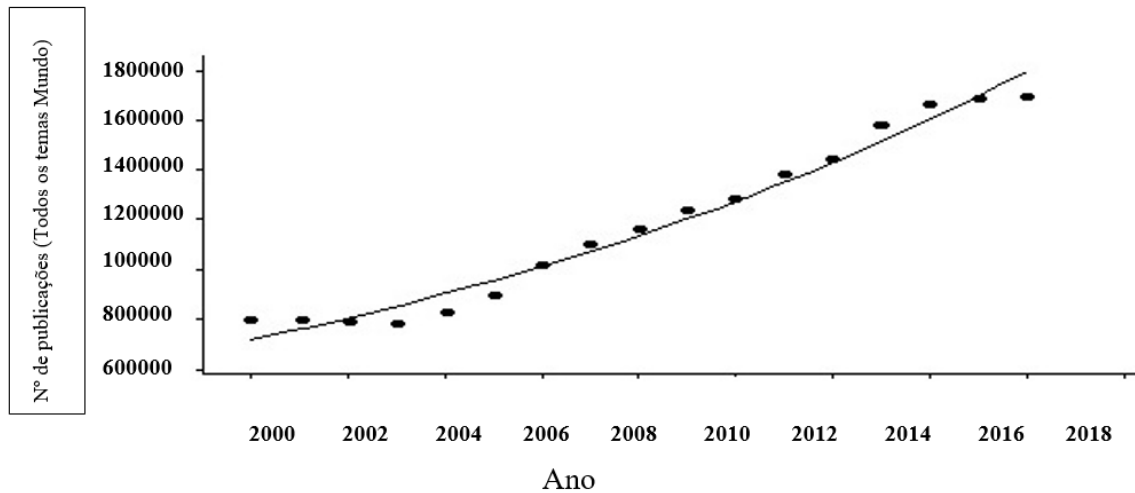
ESTADO	Documentos na <i>Web of Science</i>	Impacto de Citação	% de Publicações no top 1%	% de Publicações no top 10%	% Colaboração Industrial	% Colaboração Internacional
São Paulo	111,029	0.88	0.99	7.27	1.02	33.83
Rio De Janeiro	39,996	0.93	1.15	7.80	2.28	37.89
Minas Gerais	36,660	0.76	0.64	5.61	0.79	27.33
Rio Grande Do Sul	30,240	0.84	0.85	6.61	1.08	28.38
Parana	21,858	0.66	0.54	5.14	0.65	23.82
Santa Catarina	12,312	0.84	0.63	6.08	0.89	29.11
Pernambuco	10,589	0.71	0.54	5.18	0.85	26.92
Distrito Federal	10,584	0.94	1.22	6.68	0.94	36.27
Bahia	9,189	0.73	0.78	5.27	0.79	28.11
Ceara	7,559	0.76	0.73	5.97	0.74	28.58
Paraíba	6,276	0.64	0.45	4.70	0.29	20.16
Goiás	5,929	0.73	0.78	5.45	0.94	22.04
Rio Grande Do Norte	5,474	0.75	0.62	5.06	0.62	28.64
Para	5,148	0.81	0.99	5.94	0.70	32.69
Espirito Santo	3,837	0.63	0.60	4.56	1.33	24.68
Amazonas	3,735	0.81	1.12	6.93	0.64	34.40
Mato Grosso Do Sul	3,541	0.56	0.34	3.33	0.37	16.83
Mato Grosso	3,209	0.62	0.87	3.99	0.28	19.82
Sergipe	2,658	0.72	0.56	5.38	0.64	24.23
Piauí	2,066	0.53	0.15	3.87	0.19	16.46
Alagoas	1,819	0.71	0.38	6.05	0.44	29.41
Maranhão	1,715	0.73	0.52	4.14	0.35	20.00
Tocantins	900	0.49	0.22	2.56	0.44	19.44
Rondonia	620	0.65	0.48	5.32	0.32	19.19
Acre	452	0.83	1.99	8.41	0.22	27.21
Amapá	391	0.68	0.51	5.37	0.00	23.02
Roraima	349	0.74	1.15	4.87	0.29	19.20

(Fonte: Adaptado de Cross et al., 2017).

### 4.3. A evolução temporal no número de publicações

A figura 3 apresenta a evolução do número de publicações entre os anos de 2000 a 2016 no mundo. Através desses dados, pode-se observar um padrão de crescimento constante, com pequena estabilização entre os anos de 2000 e 2003 e nos últimos 3 anos. A taxa de crescimento anual da pesquisa no mundo é de 5,9% (RANGEL, 2019).

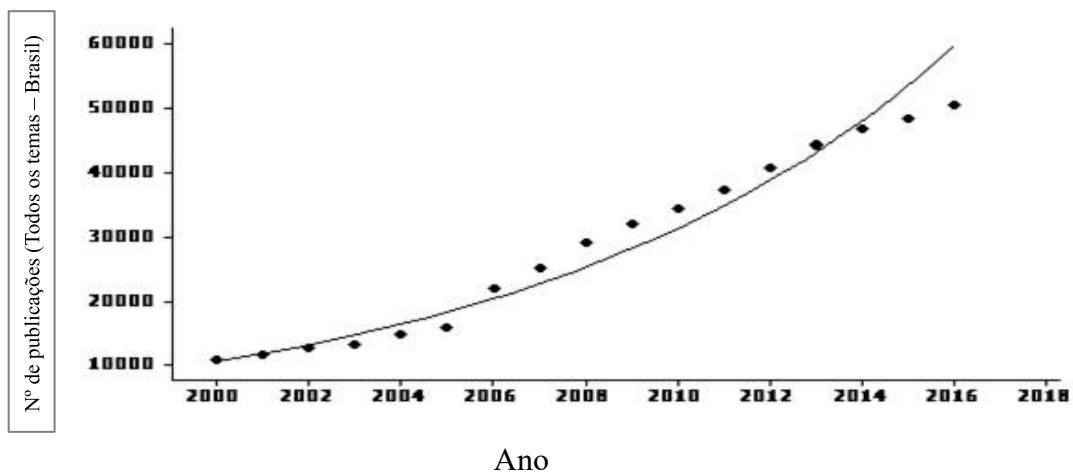
Figura 3: Evolução temporal do número de publicações em todos os temas no mundo entre os anos de 2000 a 2016



(Fonte: Rangel, 2019).

A figura 4 indica o progresso da pesquisa brasileira no período de 2000 a 2016. Nota-se que o Brasil segue a tendência mundial de crescimento, inclusive com uma taxa de progresso bem maior que a global (11,4%), com acentuado aumento a partir do ano de 2004, que para Rezende (2010) pode ser explicado pelo incentivo ao financiamento de pesquisas pelo governo entre os anos de 2003 e 2016 (RANGEL 2019).

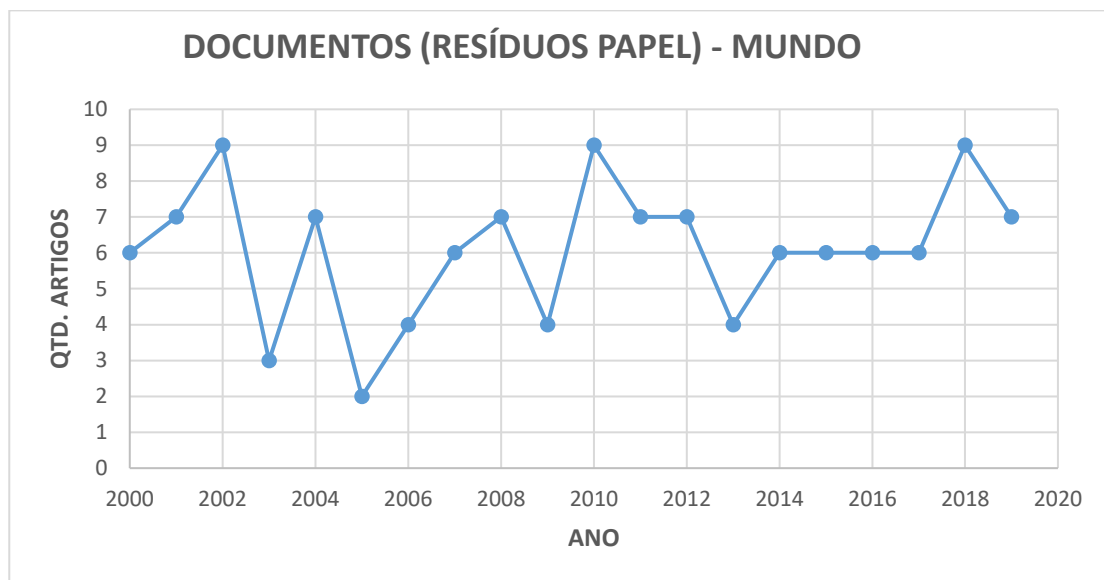
Figura 4: Evolução temporal do número de publicações em todos os temas no Brasil entre os anos de 2000 a 2016



(Fonte: Rangel, 2019).

Sobre o tema em estudo (resíduos da indústria de papel), a Figura 5 mostra a progressão da pesquisa, mensurada pela quantidade de publicações sobre o tema no mundo, entre os anos de 2000 a 2019.

Figura 5: Evolução temporal do número de publicações sobre o tema resíduos de papel no mundo entre os anos de 2000 a 2019

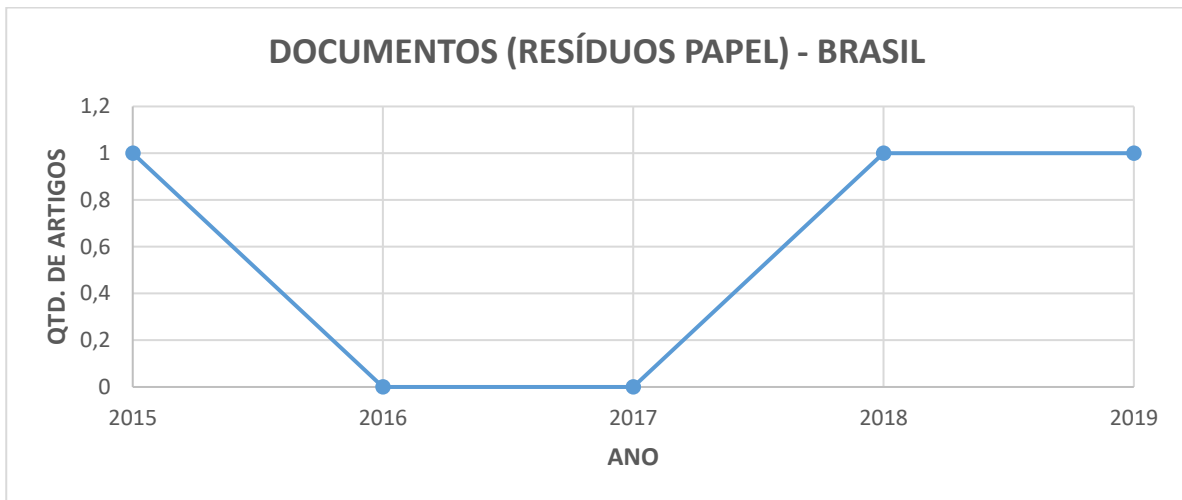


(Fonte: *Scopus*, modificado pelo autor, 2019).

Como pode ser observado na figura 5, a partir do ano de 2002, houve uma queda drástica na produção de periódicos sobre o tema em estudo. Em 2004, nota-se que houve uma retomada, porém, em 2005 observa-se uma baixa produção de artigos nesta área. No período de 2006 a 2010 também houve um aumento das pesquisas, com uma queda apenas em 2009. Pode-se notar também que no período de 2011, 2012 e entre os anos de 2014 a 2017 houve uma estagnação na produção de periódicos.

Já na Figura 6 têm-se o número de publicações sobre o tema em estudo, no Brasil, no período entre 2000 e 2019. Como pode ser observado, o tema ainda é bem retraído quando comparado a outras áreas e assuntos de pesquisa. Os resultados mostram que na última década somente 3 artigos foram publicados sobre resíduos da indústria de papel, na base *Scopus*, nos anos de 2015, 2018 e 2019, respectivamente.

Figura 6: Evolução temporal do número de publicações sobre o tema resíduos da indústria de papel no Brasil entre os anos de 2000 a 2019



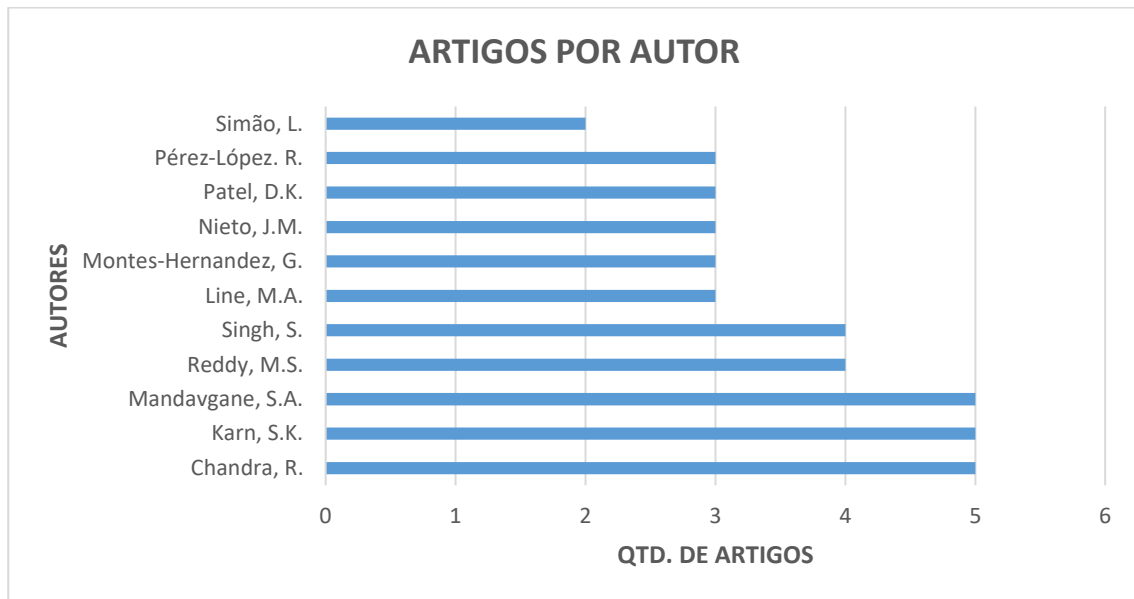
(Fonte: *Scopus*, modificado pelo autor, 2019).

#### 4.4. Marco teórico

A figura 7 apresenta o ordenamento dos dez principais autores no assunto “resíduos da indústria de papel”, no Brasil e no mundo. Nota-se que a distribuição no mundo se dá de forma mais homogênea. O autor que mais veicula sobre o tema no mundo é o indiano Ram Chandra, seguido pelo também indiano Kumar Santosh Karn, e em terceiro lugar, encontra-se o A. Sachin Mandavgane, confirmando assim, a Índia como dominante na área de publicações sobre tema estudado. Como pode ser observado na figura 7, cada um desses três autores apresenta cinco publicações.

Já no Brasil, o autor Lisandro Simão, da Universidade Federal de Santa Catarina, apresenta duas publicações, o que confirma a relação dominante dos pesquisadores e principais instituições da região sul do país, que exercem relativa dominância em publicações sobre este tema.

Figura 7: Principais autores e número de publicações de cada um deles sobre resíduos de indústria de papel no Brasil e no mundo



(Fonte: *Scopus*, modificado pelo autor, 2019).

#### 4.5. Principais periódicos

Sobre os dez principais periódicos e número de publicações de cada um deles, é possível afirmar que eles têm áreas de interesse bem específicos, tanto no Brasil, como no mundo (figura 8). As revistas que disparadamente mais disseminam tais trabalhos são intrinsecamente ligadas à área ambiental e/ou tecnológica, e este direcionamento singular pode convergir numa facilitação à publicação de trabalhos neste campo de pesquisa.

Figura 8: Dez principais periódicos e número de publicações de cada um deles sobre resíduos da indústria de papel no mundo

BIORESOURCE TECHNOLOGY	( 5 )
JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS	( 4 )
CHUNG KUO TSAO CHIH CHINA PULP AND PAPER	( 3 )
COMPOST SCIENCE AND UTILIZATION	( 3 )
CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS	( 3 )
IPPTA QUARTERLY JOURNAL OF INDIAN PULP AND PAPER TECHNICAL ASSOCIATION	( 3 )
INDUSTRIAL BIOPROCESSING	( 3 )
POLLUTION RESEARCH	( 3 )
ACTA AGRICULTURAE SCANDINAVICA SECTION B SOIL AND PLANT SCIENCE	( 2 )
APPLIED GEOCHEMISTRY	( 2 )

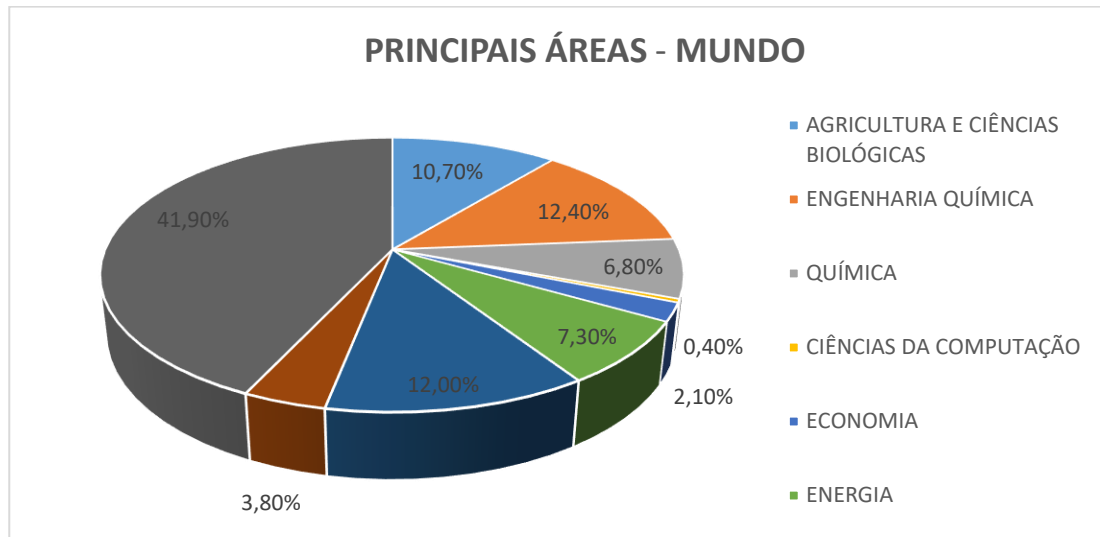
(Fonte: *Scopus*, modificado pelo autor, 2019).



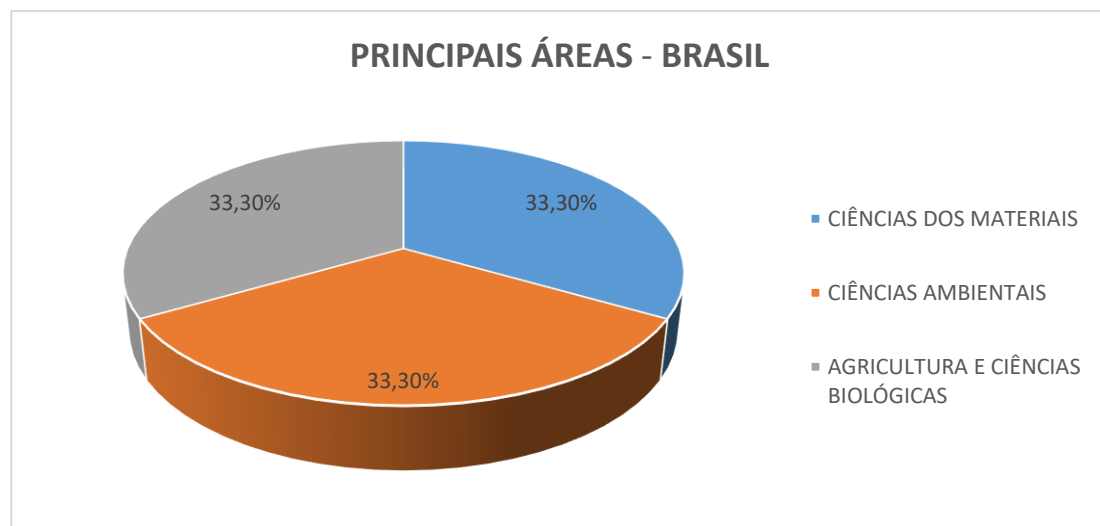
#### 4.6. Principais áreas

Na Figura 9, é possível visualizar as macroáreas de pesquisa colaborativas as discussões que tenham como objeto central o papel e suas formas de gerenciamento e uso.

Figura 9: Macroáreas de pesquisa em que o tema “resíduos da indústria de papel” apresenta maior porcentagem de publicações (a) no mundo, e (b) no Brasil



(a)



(b)

(Fonte: *Scopus*, modificado pelo autor, 2019).

Como pode-se observar, na visão mundial, as macroáreas, ou seja, as áreas em destaque são Agricultura e Ciências Biológicas (10,7%), Engenharia Química (12,4%) e Engenharia Geral (12,0%). Diferente à conjuntura mundial, no Brasil, predominantemente tais estudos estão divididos em partes

iguais, destacando-se as áreas de Ciências dos Materiais, Agricultura e Ciências Biológicas, e Ciências Ambientais, com 33,3% cada uma delas.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados obtidos desse estudo, pode-se concluir que o Brasil é o décimo sétimo país que possui mais publicações relacionados ao tema "resíduos da indústria de papel. Além disso, notou-se que somente nos últimos anos houve uma intensificação no número de publicações brasileiras nesta área.

Os resultados também indicaram que o Brasil tem apresentado maiores taxas de crescimento de publicação do que a média mundial, onde os grandes centros de pesquisa do País continuam sendo responsáveis pela maior parte das publicações. Vale ressaltar que a área de Ciências Ambientais tem grande relevância na pesquisa sobre resíduos da indústria de papel no Brasil e mundo.

Assim, pode-se considerar que as técnicas bibliométricas contribuem para uma correta mensuração de dados e produção de indicadores, indispensáveis ferramentas para a análise e definição de temas e assuntos a serem estudados, considerando a demanda e resposta, em termos de pesquisas e publicações qualificadas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVILA, Lucas Coelho de; NETO, Romeu e Silva. CENTROS de INOVAÇÃO e EMPREENDEDORISMO: ESTUDO BIBLIOMÉTRICO e REVISÃO SISTEMÁTICA. **Perspectivas Online: Exatas & Engenharias**, v. 10, n. 27, p. 54-69, 21 fev. 2020.

BRASIL. (2010). Lei n. 12.305 de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a lei n.9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providencias. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília DF.

CALEIRO, J. P; **15 países que mais investem em pesquisa (e o Brasil em 36°)**. 2014. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/economia/15-paises-que-mais-investem-em-pesquisa-e-o-brasil-em-36o/>>. Acesso em: 18 nov. 2019.

CHUEKE, Gabriel Vouga; AMATUCCI, Marcos. O que é bibliometria? Uma introdução ao Fórum. **Internext**, [s.l.], v. 10, n. 2, p.1-5, 9 set. 2015. Escola Superior de Propaganda e Marketing (ESPM). <http://dx.doi.org/10.18568/1980-4865.1021-5>.

CROSS, Di; THOMSON, Simon; SINCLAIR, Alexandra. **Research in Brazil**. Clarivate Analytics. p.07, 2017.

DEMIREL, B.G; ALTIN, A. Production of sorbent from paper industry solid waste for oil spill cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, v. 125, n. 4, 2017.

FEITOSA, Anny Kariny; BERWANGER, Leandro; HILGEMANN, Maurício. ANÁLISE DE EFLUENTES DE UMA LAVANDERIA UNIVERSITÁRIA. **Exatas & Engenharias**, [S.L.], v. 5, n. 11, p. 17-23, 12 jun. 2015. Institutos Superiores de Ensino do Censa. <http://dx.doi.org/10.25242/885x5112015585>.

FONSECA, Edson Nery da (Org). **Bibliometria: teoria e prática**. São Paulo: Cultrix, Ed. da USP, 1986.

GREENSTONE, Michael; HANNA, Rema. Environmental Regulations, Air and Water Pollution, and Infant Mortality in India. **American Economic Review**, [s.l.], v. 104, n. 10, p.3038-3072, out. 2014. American Economic Association. <http://dx.doi.org/10.1257/aer.104.10.3038>. Disponível em: <<https://www.aeaweb.org/articles?id=10.1257/aer.104.10.3038>>. Acesso em: 02 jan. 2020.

GUEDES, V. L. S.; BORSCHIVER, S. Bibliometria: uma ferramenta estatística para a gestão da informação e do conhecimento, em sistemas de informação, de comunicação e de avaliação científica e tecnológica. **Encontro Nacional de Ciência da Informação**, v. 6, n. 1, p. 18, 2005. Disponível em: [http://www.cinform-antiores.ufba.br/vi\\_anais/docs/VaniaLSGuedes.pdf](http://www.cinform-antiores.ufba.br/vi_anais/docs/VaniaLSGuedes.pdf). Acesso em: 20 fev. 2020

GUEDES, Vânia L. S. A bibliometria e a gestão da informação e do conhecimento científico e tecnológico: uma revisão da literatura. Ponto de Acesso, Salvador, V.6, n.2, p. 74-109 ago. 2012. Disponível em: < <http://www.portalseer.ufba.br/index.php/revistaici/article/view/5695/4591>>. Acesso em: 05 fev. 2020.

KRÄMER, T.; FAKHRI M.; PHILIPP M. "**Coverage of Author Identifiers in Web of Science and Scopus**." arXiv preprint arXiv:1703.01319 (2017).

MACHADO, Carlos José Saldanha; TEIXEIRA, Beatriz Martins; VILANI, Rodrigo Machado. Análise da Política Nacional de Resíduos Sólidos e a indústria do petróleo. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, [s.l.], v. 35, p.181-193, 24 dez. 2015. Universidade Federal do Parana.

<http://dx.doi.org/10.5380/dma.v35i0.39789>.

MAEDA, Shizuo et al. **USO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE EM PLANTIOS FLORESTAIS: ASPECTOS TÉCNICOS E LEGAIS**. 2015. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1039921/1/Doc.291S.Maeda.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2021.

MEHO, Lokman I.; YANG, Kiduk. **A new era in citation and bibliometric analyses: Web of Science, Scopus, and Google Scholar**. arXiv preprint cs/0612132, 2006.

MIRANDA, Roselane Estela dos Santos de. **Impactos Ambientais Decorrentes Dos Resíduos Gerados Na Produção De Papel E Celulose**. 2008. 37 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2008.

MONTE, M.c. et al. Waste management from pulp and paper production in the European Union. **Waste Management**, [s.l.], v. 29, n. 1, p.293-308, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.02.002>.

RAMOS, José Leonardo Gualberto. **Indicadores bibliométricos dos artigos sobre" educação ambiental"** na base SCOPUS. 2017.

RANGEL, Bruno Eduardo. **Accountability NA Gestão de Recursos Hídricos: O Estudo de Caso no Comitê Baixo Paraíba do Sul E Itabapoana**. 2019. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental, Instituto Federal Fluminense - Iff, Macaé, 2019.

REZENDE, Sérgio Machado. **Momentos da Ciência e Tecnologia no Brasil: uma caminhada de 40 anos pela c & t. Uma Caminhada de 40 Anos pela C & T**. São Paulo: Vieira e Lent, 2010. 428 p.

SHAO, Min et al. City clusters in China: air and surface water pollution. **Frontiers In Ecology And The Environment**, [s.l.], v. 4, n. 7, p.353-361, set. 2006. Wiley. [http://dx.doi.org/10.1890/1540-9295\(2006\)004\[0353: ccicaa\]2.0.co;2](http://dx.doi.org/10.1890/1540-9295(2006)004[0353: ccicaa]2.0.co;2).

SILVA, A. J.; FILHO, J. R. T.; PINTO, J. **Análise Bibliométrica dos artigos sobre controladoria publicados em periódicos dos programas de pós-graduação em Ciências Contábeis recomendados pela Capes**. **ABCustos Associação Brasileira de Custos**. São Paulo, v. 4, n. 1, p. 36-52, 2009

SILVEIRA, Gustavo Echenique. **Sistemas de Tratamento de Efluentes**. 2010. 42 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2010.

SOUZA, Viviane Gariba de et al. **Panorama Setorial: indústria de celulose, papel, embalagens e artefatos de papel**. Paraná: Gráfica Capital, 2016. 236 p. Disponível em: [http://www.fiepr.org.br/para-sindicatos/estudos-conomicos/uploadAddress/papel\\_digital\[75083\].pdf](http://www.fiepr.org.br/para-sindicatos/estudos-conomicos/uploadAddress/papel_digital[75083].pdf). Acesso em: 21 jan. 2020.

ZHAO, Xu et al. Physical and virtual water transfers for regional water stress alleviation in China. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, [s.l.], v. 112, n. 4, p.1031-1035, 12 jan. 2015. Proceedings of the National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1404130112>.

## ARTIGO CIENTÍFICO 2

### UTILIZAÇÃO DO LODO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL, PARA REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E CORANTES EM MEIOS AQUOSOS

*USE OF SLUDGE FROM THE EFFLUENT TREATMENT STATION OF THE PAPER INDUSTRY, TO REMOVE POTENTIALLY TOXIC METAL AND DYES IN AQUEOUS MEDIA*

Felipe Gonçalves Ribeiro - IFFluminense/PPEA

Romeu e Silva Neto - IFFluminense/PPEA

#### RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo, utilizar o lodo proveniente da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, para remoção de metais potencialmente tóxicos e corantes em meios aquosos. Primeiramente, foi realizada a coleta do lodo primário e posteriormente, esse lodo foi seco à 105°C por 24 horas, triturado, peneirado e determinado o seu teor de umidade. Em seguida, uma parte deste lodo foi tratada à 300°C e outra parte à 600°C. Essas amostras foram caracterizadas através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e da difratometria de raios-X (DRX). Por fim, foi realizado testes de adsorção frente ao metal crômio ( $\text{Cr}^{3+}$ ), e também frente aos corantes: azul de metileno e alaranjado II. A partir da DRX, observou-se a presença de celulose nas três amostras, e o IV confirmou a presença da celulose com o aparecimento das bandas atribuídas às vibrações de grupos OH, C-H, C-OH e C-O-C presentes na sua estrutura da celulose. A banda em torno de  $1794\text{cm}^{-1}$ , a larga banda em torno de  $1400\text{cm}^{-1}$  e a banda fina em  $870\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações de grupos da calcita. Além disso, na DRX foi possível observar picos referentes a caulinita, apenas no lodo seco e no tratado a 300°C, o que também pode ser confirmado através do IV, com as bandas características da caulinita. Portanto, pode-se concluir que o resíduo lodo primário da indústria de papel é constituído principalmente por calcita, caulinita e celulose, e que o tratamento térmico influencia na composição química do mesmo. Além disso, a partir dos resultados dos testes da capacidade adsorção do lodo frente ao metal  $\text{Cr}^{3+}$ , e frente aos corantes, conclui-se que esse lodo é um material eficiente tanto para remoção de metais potencialmente tóxicos, como também de corantes de meios aquosos, apresentando eficiência máxima de adsorção de: 73,17% para  $\text{Cr}^{3+}$ , 87,69% para azul de metileno, e 80,37% para alaranjado II.

**Palavras chave:** Lodo Primário; Indústria de Papel; Adsorção; Metal Potencialmente Tóxico.

## **ABSTRACT**

*The present work aims to use the sludge from the effluent treatment station of the paper industry, to remove potentially toxic metals and dyes in aqueous media. First, the primary sludge was collected and later, this sludge was dried at 105°C for 24 hours, crushed, sieved and its moisture content determined. Then, a part of this sludge was treated at 300°C and another part at 600°C. These samples were characterized by infrared (IR) absorption spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). Finally, adsorption tests were carried out against the metal chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ), and also against the dyes: methylene blue and orange II. From the XRD, the presence of cellulose was observed in the three samples, and the IR confirmed the presence of cellulose with the appearance of bands attributed to the vibrations of OH, C-H, C-OH and C-O-C groups present in their cellulose structure. The band around  $1794\text{cm}^{-1}$ , the broad band around  $1400\text{cm}^{-1}$  and the thin band at  $870\text{cm}^{-1}$  were attributed to the vibrations of calcite groups. In addition, in the XRD it was possible to observe peaks referring to kaolinite, only in the dry sludge and in the sludge treated at 300°C, which can also be confirmed through the IR, with the characteristic bands of kaolinite. Therefore, it can be concluded that the primary sludge residue from the paper industry consists mainly of calcite, kaolinite and cellulose, and that the heat treatment influences its chemical composition. In addition, from the results of the tests of the adsorption capacity of the sludge against the metal  $\text{Cr}^{3+}$ , and against the dyes, it is concluded that this sludge is an efficient material both for the removal of potentially toxic metals, as well as for dyes from aqueous media., showing maximum adsorption efficiency of: 73.17% for  $\text{Cr}^{3+}$ , 87.69% for methylene blue, and 80.37% for orange II.*

**Keywords:** *Primary Sludge; Paper Industry; Adsorption; Potentially Toxic Metal.*

## 1. INTRODUÇÃO

Com a crescente produção de celulose e papel em todo mundo, há como consequência o aumento da produção de resíduos do setor. Em 2013, o Brasil foi classificado como um dos 10 maiores produtores de papel e celulose (SIMÃO et al., 2018).

No setor de produção de celulose ocorre a produção de substâncias orgânicas e inorgânicas, tais como cinzas, lama de cal e lodos, todos tratados nas estações de tratamento de águas residuais. Tais resíduos não devem ser descartados de forma incorreta, pois, tais substâncias podem impactar de forma negativa o ambiente natural (SIMÃO et al., 2018).

Segundo Maeda e Bognola (2013), para cada miligrama (mg) de celulose produzida, são gerado aproximadamente 0,15 mg de resíduos de naturezas diversas. Portanto, como o Brasil é um país dentre os 10 maiores produtores de celulose e papel no mundo, estima-se que no ano de 2011 essas indústrias produziram 2,14 milhões de mg de resíduos (MAEDA; BOGNOLA, 2013).

Os resíduos sólidos e lodos são produzidos em diferentes processos. Dentre os processos de produção de papel e celulose, a principal fonte de produção de lodo está ligada aos processos de despolpagem e remoção de tinta, presentes nos efluentes a serem tratados (BAJPAI, 2015).

Um dos lodos produzidos é denominado como lodo primário. O lodo primário propriamente dito é gerado a partir dos processos de clarificação, baseado em um tratamento físico executado em uma bacia de decantação, com o intuito de eliminar parte do sólido suspenso (SOUCY *et al.*, 2015). Esse resíduo tem aspecto de uma pasta de papel, sendo que, com cor cinza escura (úmido), e cinza de tom mais claro quando seco (PINHEIRO et al., 2008). Mesmo após o processo de prensagem, esse lodo ainda contém elevada umidade, como pode ser observado na tabela 5.

A tabela 5 demonstra algumas características físico-químicas de lodos de uma fábrica de papel e celulose.

Tabela 5: Características físico-químicas de lodos de uma fábrica de papel e celulose

<b>Pulp mill sludge</b>	<b>Moisture (%)</b>	<b>pH</b>	<b>Organic matter (wt%)</b>
Primary	-	6.6	-
	-	6.6	36.0-47.0
	77.1	6.7	47.8
	67.0	8.0	-
	-	7.7	-
Secondary	-	7.2	35.0-45.0
	-	7.0	76.1
	52.7	6.8	58.8
	-	8.2	63.6
	-	-	-

(Fonte: SIMÃO *et al.*, 2018).



Geralmente a composição química do lodo é formada por material orgânico, nitrogênio e fósforo, com predominância de matéria orgânica (tabela 5) (SIMÃO *et al.*, 2018).

Já na composição do lodo primário, há baixa concentração de matéria orgânica (principalmente fibras de celulose), argila caulinítica, carbonato de cálcio e dióxido de titânio. Além disso, tal lodo também pode apresentar baixas quantidades de K (potássio), Mg (magnésio), Na (sódio) além de vários outros metais (SIMÃO *et al.*, 2018).

Estudos vêm sendo realizados na linha de reutilização dos resíduos oriundos do processo produtivo do papel para a produção de argamassa, artefatos cimentícios, no solo, em cerâmica vermelha, em materiais de construção. (CAZZONATTO; NOLASCO; ARMELIN, 2004; DE AZEVEDO, 2018; DEMIREL; ALTIN, 2017; DE TOLEDO *et al.*, 2015, LUCAS; BENATTI, 2008; OLIVEIRA, 2009; PINHEIRO *et al.*, 2008; SIMÃO *et al.*, 2015; VENZON *et al.*, 2018). Entretanto, essas formas de aproveitamento ainda não são suficientes para a completa utilização dos resíduos disponíveis atualmente.

Há também, a aplicação desses resíduos como materiais adsorventes para remoção de metais potencialmente tóxicos de meio aquoso. De acordo com Yaras e Arslanoğlu (2017), estudos vêm sendo realizados utilizando o lodo da fábrica de papel para a adsorção de íons cobre (II). Além disso, estudos realizados por Suryan e Ahluwalia (2012), mostram a remoção de metais de soluções aquosas utilizando lodos provenientes da indústria de papel. Esses estudos, tem apresentados ótimos resultados, onde a adsorção ocorreu de forma rápida, com mais de 70% do íon foi adsorvido em aproximadamente 15 min.

Portanto, o objetivo desse estudo é a avaliar a viabilidade de utilização do lodo proveniente da estação de tratamento de efluentes industriais de papel de uma indústria do município de Santo Antônio de Pádua – RJ, para a remoção de metais potencialmente tóxicos de meios aquosos.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. A indústria de papel e celulose

A palavra “papel” deriva do grego antigo *papiro*, nome dado a uma planta. O papel foi descoberto na China antiga, e mesmo antes de ser utilizado na China, os antigos egípcios já utilizavam o papiro para escrever, sendo ele, um material semelhante ao papel, porém, mais espesso. O papiro, é um material extraído do vegetal, prensado e seco, modificando assim, as fibras das plantas. Nas américas, a amostra mais primitiva referente a materiais como papel, foi encontrada em Huitzilapa, Jalisco e México (SANTOS, 2014).

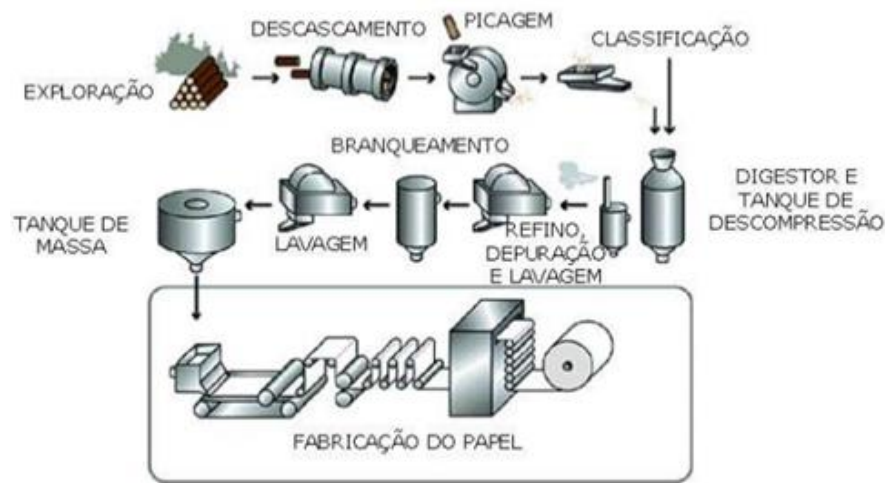
O processo de produção do papel só foi documentado em algum momento da Era Han Oriental, e sua intenção era econômica, onde no século VIII se ampliou no mundo islâmico. A produção do papel só alcançou a Europa no século XI, onde o processo foi melhorado através da implantação das rodas d’água. Posteriormente, somente no século XIX houve expansões da produção de papel no ocidente, onde esse processo sofreu um desenvolvimento e passou a utilizar a madeira como base para a produção, onde o consumo de matéria prima na indústria de papel moderna é intensivo (RUAS, 2014).

#### 2.1.1. O processo de produção do papel

As etapas para a produção do papel, se baseiam primeiramente no corte das árvores em toras (KLOCK et al., 2013). Em seguida, as toras são descascadas e picadas em pequenos pedaços (cavacos), e esses cavacos são cozidos num tanque digestor, utilizando-se uma mistura de água, soda cáustica e sulfito de sódio, produzindo assim, a chamada polpa. A polpa ainda muito úmida, é levada para a mesa plana, e é transformada em uma folha única, contínua e lisa. Tal folha, passa por rolos, que atuam como prensas para secar e retirar o excesso de água, compactando o papel e alisando a folha. Por fim, as grandes folhas seguem para as enroladoras e rolos de bobinagem, de onde estão prontas para o corte e empacotamento.

A figura abaixo (figura 10) representa um fluxograma geral do processo de produção do papel, conforme citado anteriormente.

Figura 10: Fluxograma representativo do processo de produção do papel



(Fonte: KLOCK et al., 2013, modificado pelo autor, 2013).

Os processos para a produção do papel podem ser mecânicos e químicos. Alguns processos químicos são aplicados com o intuito de aumentar o rendimento da celulose. Em algumas ocasiões, processos mecânicos podem ser combinados aos processos químicos. Quando comparado o processo mecânico com o processo químico, o mecânico tem maior rendimento (de 90% a 95%), do que o químico (40% a 50%), porém, a polpa obtida a partir do processo mecânico é de qualidade inferior, sendo altamente colorida e composta por fibras curtas. Sendo assim, o processo químico, o qual o processo de polpação utiliza-se meios alcalinos ou ácidos, é preferido entre os especialistas.

Cerca de 5% a 10% da lignina oriunda das matérias primas iniciais da produção do papel não pode ser removida durante o processamento da celulose, sendo então, responsável pela cor escura do produto final. Logo, a produção do papel branco, inclui etapas opcionais de tratamento. A polpa mais escura (marrom), é clarificada utilizando as etapas opcionais de branqueamento, onde os agente de branqueamento são aplicados em estágios diferentes, dentre eles: cloração, usando cloro; extração alcalina, utilizando hipoclorito ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  ou  $\text{NaClO}$ ), branqueamento com peróxido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e por fim, branqueamento com ozônio ( $\text{O}_3$ ).

A indústria de papel e celulose demanda insumos químicos, energéticos, água e financeiro, além da grande geração de resíduos. Da matéria prima base, que é a madeira, cerca de 41,8% é recuperada como celulose branqueada, enquanto 4,2% terminam como resíduos sólidos, como por exemplo matéria orgânica dissolvida, onde cerca de 5,25% é direcionado para as águas residuais e 2,3% sai como sólidos flutuantes, também nas águas residuais.

## 2.2. Resíduos gerados no processo produtivo do papel

A produção de papel e celulose gera uma grande variedade de resíduos, os quais incluem cinzas de combustão da biomassa, resíduos de licor verde, grãos de barro, lama de cal e lodo da estação de tratamento de águas residuais. Salienta-se que a composição dos resíduos formados depende principalmente do tipo de papel produzido e a origem das fibras de celulose.

Em geral, os resíduos produzidos são classificados como não perigosos, não inertes, devido suas propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água (NBR 100004/04), exceto a lama de cal, borras e grãos, devido a sua alta alcalinidade (PELISSER et al., 2017).

Dentre os resíduos produzidos na indústria de celulose e papel, está o lodo primário, resíduo obtido a partir de processos de decantação, onde os agentes de coagulação e floculação (em sua maioria sais minerais inorgânicos), irão atuar. Após os processos físicos - químicos, o lodo passa por um processo de remoção de água, a qual é descartada em aterros industriais devido seu potencial poluidor, assim como afirma a legislação brasileira (PELISSER et al., 2017). Mesmo o processo de aplicação de coagulantes – floculantes sendo amplamente utilizados, há uma desvantagem que se deve considerar, uma vez que, tal processo provoca um aumento na concentração de metais na água tratada, isso ocorre devido ao uso do sulfato de alumínio, por exemplo, que pode provocar problemas na saúde humana (PELISSER et al., 2017).

Outra característica do lodo primário é que suas composições variam de acordo com as características das madeiras e dos reagentes utilizados no processo fabril. Portanto, utilizando unidades de produção da Europa como exemplo, cerca de 98% dos lodos primários que utilizam o processo Kraft de produção, apresentam concentrações elevadas de matéria orgânica e cálcio, baixas concentrações de nitrogênio, fósforo e magnésio (N, P e Mg). Além disso, os lodos primários citados anteriormente, apresentam alto teor de sólidos (20 – 45%), onde, cerca de 85% é referente às fibras de madeira (OLIVEIRA, 2009). O lodo primário quando úmido tem a característica de uma pasta de papel de cor cinza escuro, já quando seco, passa à cor cinza claro. Mesmo quando prensado, possui elevada umidade (PINHEIRO; VIEIRA; RODRIGUEZ; MONTEIRO, 2008). Em sua composição, ele é formado basicamente de caulim, celulose, vestígios de substâncias químicas e água. Mesmo que o resíduo gerado varie de planta fabril para outra, essa composição se mantém, sendo que, a facilidade (maior ou menor), de desidratação desse resíduo pode significar um alto custo de investimento para operação (PINHEIRO; VIEIRA; RODRIGUEZ; MONTEIRO, 2008).

A composição do lodo pode variar em função do processo produtivo, porém, aproxima-se de algo em torno de 60% caulim e 40% celulose. Seu manuseio pode ser dificultado devido ao alto teor

de umidade mesmo após desaguamento, tal característica, faz com que seu volume aumente, o que aumenta a quantidade de resíduo também (PINHEIRO; VIEIRA; RODRIGUEZ; MONTEIRO, 2008).

De acordo com Pelisser et al. (2017), após secagem em estufa, observa-se um teor de umidade média de 65,14%, que necessita de aproximadamente 280 min para atingir massa constante. O alto teor de umidade é esperado por se tratar de um resíduo oriundo de processo de decantação. Após análise de difração de raio x, o autor observou uma grande quantidade de matéria orgânica, e também, cerca de 62,2% foram perdidos por fogo. Além disso, o autor relatou que o elemento que apresentou maior concentração foi o óxido de cálcio (CaO) com 21,78%, proveniente da adição do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) em papéis. Logo após, vem o silício (Si) com 8,15%, e o alumínio (Al), com 5,58%, sendo estes, elementos originários do caulim, que também é conhecido com caulinita, argila amplamente utilizada nas indústrias de papel e celulose para melhorar os aspectos de impressão, lisura e brilho. Estudos comprovam a presença de aluminossilicatos nos lodos da indústria de papel e celulose, onde se apresentam como potencial para extração de caulim, material que possui extensa aplicações nas indústrias.

### **2.3. Aplicações dos resíduos provenientes da indústria de papel**

Nas empresas do setor de celulose e papel são gerados diversos tipos de resíduos. (DE TOLEDO et al., 2015). A reutilização ou reciclagem desses resíduos é de extrema importância para que os conceitos de sustentabilidade possam estar de acordo e em sincronia com a economia, meio ambiente e sociedade. (SIMÃO et al., 2015).

Grande parte dos resíduos gerados pelas indústrias de papel, são reaproveitados no processo de fabricação ou são utilizados a geração de energia, por meio de queima dos resíduos em caldeiras que geram vapor, e assim, energia elétrica que é direcionada para o processo produtivo, diminuindo a necessidade de combustível fóssil (SCHIRMER et al., 2017). Na região Oeste de Santa Catarina, há empresas que estudam a possibilidade da aplicação do lodo gerado no processo produtivo do papel e celulose, como fonte de energia alternativa na composição da biomassa utilizada na queima em caldeiras da própria indústria que gerou o lodo (SANTOS et al., 2016).

Estudos vêm sendo realizados na linha de reutilização dos resíduos oriundos do processo produtivo do papel para a produção de argamassa, artefatos cimentícios, no solo, em cerâmica vermelha, e em materiais de construção. (CAZZONATTO; NOLASCO; ARMELIN, 2004; LUCAS; BENATTI, 2008; PINHEIRO et al., 2008; OLIVEIRA, 2009; DE TOLEDO et al., 2015; SIMÃO et al., 2015; DEMIREL; ALTIN, 2017; DE AZEVEDO, 2018; VENZON et al., 2018).

De acordo com Simão et. al., 2015, os resíduos presentes no setor de papel e celulose são

exemplos de materiais que contém uma série de elementos que podem ser utilizados em outros processos industriais.

Venzon et al. (2018), escreveu uma revisão bibliográfica sobre os resíduos sólidos industriais e os benefícios ambientais e econômicos associados com a produção de compósitos. O autor discutiu a produção de compósitos poliméricos reforçados por fibras lignocelulósicas, onde, no processo fabril destes compósitos, utilizou-se aparas de papel cartão.

Já Lucas; Benatti (2008), também realizaram uma revisão bibliográfica, baseando-se na aplicação do resíduo da indústria de papel na indústria cimenteira. Os autores, encontraram diversos estudos e projetos que aplicam esse resíduo na produção de artefatos cimentícios. Como exemplo, pode-se citar o autor De Azevedo (2018), que desenvolveu um tipo de placa cimentícia com estrutura reforçada através da incorporação desse resíduo, onde o produto final atende todas as especificações brasileiras, além de melhorar os padrões dos modelos já existentes. O autor concluiu que a aplicação do resíduo lodo em materiais cimentícios é viável, gerando melhoria nas propriedades tecnológicas dos produtos tais como, resistência mecânica e propagação ao fogo.

Cazzonato; Nolasco; Armelin (2004) aplicou o lodo proveniente da indústria de papel e celulose no setor da construção civil, com o objetivo de avaliar a viabilidade do emprego de um compósito solo-resíduo sólido na produção de tijolos compactados.

Seguindo com a utilização dos resíduos sólidos da indústria de papel e celulose, pode-se citar os resultados obtidos por Demirel; Altin (2017). Os autores estudaram a produção de materiais sorventes através dos resíduos sólidos da indústria de papel para limpeza de derramamento de óleo. Através dos resultados obtidos, concluíram que o material produzido a base de resíduos da indústria de papel pode ser uma boa alternativa para absorção de óleo, especialmente para derramamentos secos.

De Toledo et. al. (2015), realizou um trabalho com objetivo de testar substâncias a partir da combinação de um composto orgânico oriundo de resíduos do processo de fabricação de celulose, com um substrato base de controle. A avaliação dos substratos foi mensurada através da análise do crescimento das plantas, ao longo do tempo e de sua qualidade, ao final do processo de produção. De acordo com os autores, a qualidade das mudas produzidas em substratos contendo composto orgânico nas proporções 40:60 e 20:80 (substrato base: composto orgânico), proveniente de resíduos de fábrica de papel e celulose, mostrou-se superior à qualidade das mudas produzidas com o substrato base de controle, de acordo com as variáveis avaliadas. Oliveira (2009), utilizou diferentes proporções do resíduo da indústria de papel, aplicando-o ao processo de compostagem (processo de transformação de matéria orgânica em adubo orgânico), obtendo um composto com aroma de terra, seco, mais escuro, não fitotóxico, com valor ótimo de pH. Além disso, ao final da aplicação, o autor observou uma redução dos teores da maior parte de metais potencialmente tóxicos no composto final. De acordo

com o autor, o processo pode apresentar inúmeras vantagens, tais como, redução de custos da atividade de aplicação no solo para a empresa, redução de impacto ambiental, material mais estável e estabilizado não apresentando características tão nocivas para o solo, além de apresentar mais benéfico para uma maior produtividade florestal e sustentabilidade ambiental.

Pinheiro et al. (2008), avaliou o efeito da incorporação de 10% em peso do resíduo proveniente da produção de papel nas propriedades e na microestrutura de uma massa cerâmica argilosa utilizada para a fabricação de blocos de vedação. Os resultados indicaram que o resíduo altera as propriedades físicas e mecânicas da cerâmica, podendo causar efeito deletério na absorção de água e na tensão de ruptura à flexão para incorporações acima de 5%. Entretanto, incorporações de 3% de resíduo indicaram ser viável tecnicamente apenas para a disposição final do resíduo.

Além dessas aplicações, os resíduos da indústria de papel também já foram utilizados na adsorção de metais potencialmente tóxicos.

Os autores Suryan e Ahluwalia (2012), estudaram os resíduos da indústria de papel na remoção de íons de metais potencialmente tóxicos de águas residuais. Em suas pesquisas, Suryan e Ahluwalia (2012), concluíram que a maioria dos materiais celulósicos são bons adsorventes para metais. Os autores, obtiveram resultados na remoção de cromo com eficiência entre 90% - 100%, quando testado em pH ideal. Os pesquisadores Yaras e Arslanoğlu (2017), estudaram a remoção de íons de cobre, utilizando o lodo da fábrica de papel como material adsorvente.

Já Ge et al. (2018), pesquisaram a lignina, onde observaram que a mesma se mostra como um versátil material na adsorção de metais potencialmente tóxicos. Além disso, os autores discutiram a possibilidade de modificação da estrutura da lignina devido a sua estabilidade.

Por fim, o autor Lister (2001), direcionaram o trabalho para a utilização de lodo de esgoto e resíduos de fábricas de papel na adsorção de metais potencialmente tóxicos em cursos d'água poluídos. Os autores concluíram que o lodo de esgoto foi mais eficiente como adsorvente que os resíduos da indústria de papel, mesmo assim, ambos se mostraram com grande capacidade de adsorção e baixo custo para mitigação de águas residuais de alta lixiviação.

## **2.4. Metais potencialmente tóxicos e o processo de adsorção**

### **2.4.1. Metais potencialmente tóxicos e o cromo**

O termo metal pesado é amplamente utilizado, mesmo sendo um termo de difícil definição. Diversos autores utilizam diferentes referências quanto à definição de metal pesado, que vai de sua densidade relativa maior que  $6 \text{ g/cm}^3$  ou até mesmo elementos que possuem número atômico maior que 38. No entanto, afirmam ser comum, a classificação de metais pesados ser referenciada à metais

com número atômico maior que 20. Alguns autores afirmam que o termo metal pesado deve ser adotado para elementos (metais), que estão associados à poluição e toxicidade, mesmo que alguns desses metais quando em baixas concentrações são considerados vitais aos organismos, como é o caso do cromo. Assim, de acordo com toda essa problemática relacionada à definição dos metais pesados, outros termos começam a ser utilizados, buscando diferenciar o metal pesado tóxico do metal essencial biologicamente. Logo, no caso do presente estudo, optou-se por utilizar o termo metal potencialmente tóxico, que foi aplicado aos elementos não-essenciais biologicamente (KASEMODEL, 2017).

Com o crescimento da população mundial, tem-se um crescimento industrial quase que proporcional, setor esse, que produz uma variedade enorme de poluentes industriais, os quais degradam a qualidade do ambiente natural e de recursos vitais, tais como água, solo e ar. Diante dos poluentes industriais, encontra-se os metais potencialmente tóxicos, que são classificados como poluentes inorgânicos (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008). Metais potencialmente tóxicos são em sua maioria, elementos químicos que causam impacto ambiental devido sua alta toxicidade. Tais metais, também apresentam como característica, densidade superior a  $6 \text{ g/cm}^3$ , exceto o titânio, que sua densidade é de  $4,5 \text{ g/cm}^3$ , porém, mesmo assim, é classificado como metal potencialmente tóxico. Os metais potencialmente tóxicos podem ser descartados pelas indústrias de diversos setores, onde os de maior preocupação ambiental são chumbo, cobre, cádmio, cromo, mercúrio, níquel e zinco. A exposição prolongada a esses metais pode provocar danos à saúde humana e ao ambiente natural (GANG *et al.*, 2021).

Devido ao alto poder de carcinogenicidade e não degradação desses metais, eles se tornaram um grave problema nas últimas décadas, quando relacionado à contaminação do ambiente natural como um todo, em especial o meio aquático. Em ambiente aquático, os metais potencialmente tóxicos, tais como os citados anteriormente, causam uma variedade de doenças e distúrbios, uma vez que, são classificados como bioacumulativos, ou seja, não são metabolizados pelos seres vivos, e se acumulam na cadeia alimentar, provocando então um processo conhecido como magnificação trófica, que é definido como uma redução da biomassa na transição de níveis tróficos, onde a concentração do poluente aumenta nos organismos ao longo da cadeia, e os seres dos últimos níveis tróficos absorvem doses muito maiores de poluentes (GE; LI, 2018).

Diante do alto poder de poluição em meio aquático, a maioria dos íons metálicos se encontram presente sob a forma de cátions, poucos são os que se apresentam sob a forma de ânions, como por exemplo o íon  $\text{Cr}^{6+}$ , na forma aniônica  $\text{CrO}_4^{2-}$ . (WANG; SUN; ANG; TADÉ, 2013).

O cromo é um metal que ocorre mais comumente nas valências  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ . Tal elemento químico tem diversas aplicações, como por exemplo, na produção do aço inoxidável e também entre outras ligas metálicas. Já quando se encontra na forma mineral (cromita), o mesmo, é empregado na



indústria de materiais refratários, tais como tijolos para fornos para indústria metalúrgica. Todas aplicações do cromo elevam a preocupação, pois trata-se de um metal potencialmente tóxico. (COSTA; MENDONÇA; WYSARD JUNIOR, 2017)

Dependendo das circunstâncias, o cromo é importante tanto para o ambiente, assim como para a saúde humana. Tal elemento ocorre preferencialmente sob duas formas: cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Os efeitos do cromo vão depender de seu estado de oxidação, onde: o cromo ( $\text{Cr}^{6+}$ ) é considerado carcinogênico e o cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ), essencial à saúde humana. (SANTOS *et al.*, 2012).

O cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ) é encontrado em pequenas porções no corpo humano, onde desempenha funções importantes, principalmente no metabolismo da glicose. Porém, exposição excessiva a determinados tipos de cromo trivalente, pode causar alergias cutâneas e câncer em seres humanos. (SANTOS *et al.*, 2012).

Dentre os elementos mais abundantes no Planeta, o cromo ocupa a 21ª colocação. Algumas reações químicas podem converter  $\text{Cr}^{3+}$  em  $\text{Cr}^{6+}$  e vice-versa, podendo ocorrer de forma natural. Por isso, deve-se considerar os íons  $\text{Cr}^{3+}$ , pois mesmo não sendo a forma mais nociva, pode causar efeitos danosos, uma vez que, quando oxidado em  $\text{Cr}^{6+}$ , atua como cancerígeno (HILLER; LEGGETT, 2019).

Para mitigar os efeitos negativos causados pelos metais potencialmente tóxicos, estudos e técnicas vem sendo cada vez mais extensivamente pesquisados para a remoção desses metais. Porém os métodos e técnicas que já existem, tais como troca iônica, tecnologia de membrana, tratamento eletroquímico e outros, se mostram pouco eficazes e bastante caros se comparados a processos como os de adsorção (GE; LI, 2018).

#### **2.4.2. O processo de adsorção**

A adsorção é um processo superficial, onde há o acúmulo e concentração seletiva de um ou mais constituintes presentes em um gás ou líquido, que ocorre de acordo com as forças físicas ou interações químicas. Dentro desse fenômeno, afirma-se que as isotermas e cinética química influenciam diretamente na taxa de adsorção do material a ser adsorvido, determinando os parâmetros de adsorção (GE; LI, 2018).

Denomina-se adsorvente o material sobre o qual ocorre a adsorção, já a substância que será adsorvida, chama-se adsorbato. A camada formada na superfície do adsorvente não é formada instantaneamente, sendo essa, regulada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção à interface (SCHONS, 2014).

O processo de adsorção pode ser classificado como:

- Físico – ocorre por forças de Van der Waals.
- Químico – Há interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente.

A diferença entre os dois processos se dá na formação de camadas, onde no processo físico há formação de camadas sobrepostas, e no processo químico, há a formação de uma única camada, denominada monocamada (SCHONS, 2014).

Há quatro etapas que regem a cinética do processo de adsorção, que são:

- Transporte que envolve o movimento do adsorvato através da solução em direção à camada limite ao redor da partícula sólida do adsorvente.
- Transporte por difusão do adsorvato através da camada limite, até a entrada nos poros do adsorvente.
- Transporte que envolve o adsorvato através dos poros da partícula, combinando difusão molecular do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente.
- Ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, que envolve diversos mecanismos, como exemplo: adsorção física, adsorção química, troca iônica (SCHONS, 2014).

De acordo com Deng *et al.* (2020), diante dos processos de remoção de metais potencialmente tóxicos de meios aquosos, deve-se considerar o processo de adsorção, pois, através de seus experimentos com carvão de caule de bananeira, os resultados mostraram que a adsorção foi o principal mecanismo para remoção dos íons de metais potencialmente tóxicos.

Os autores Yaras e Arslanoğlu (2017), vêm estudando o lodo da fábrica de papel para a adsorção de íons cobre (II). Além disso, estudos realizados por Suryan e Ahluwalia (2012), mostram a remoção de metais de soluções aquosas utilizando lodos provenientes da indústria de papel. Esses estudos, apresentaram ótimos resultados, onde a adsorção ocorreu de forma rápida, com mais de 70% do íon foi adsorvido em aproximadamente 15 min.

Portanto, o processo de adsorção, quando aplicado à remoção de metais potencialmente tóxicos de meios aquosos, tem-se mostrado promissor.

### 3. MATERIAL E MÉTODO

#### 3.1. Material

##### 3.1.1 Equipamentos

- Balança analítica eletrônica digital: Bioprecisa – 220 g x 0,0001g;
- Estufa de secagem e esterilização: Solab, modelo: SL-100/27;
- Forno elétrico tipo mufla: Marconi, modelo: MA385/2I;
- Centrífuga: Kasvi, modelo: ModeloK14-0815C;
- Difractômetro de Raios – X: Rigaku Miniflex II;
- Espectrômetro na região do Infravermelho (FT/IR): Perkimelmer Frontier;
- Espectrômetro na região do UV-Vis: Hewlett-Packard 8453, Diode Array.

##### 3.1.2 Materiais, vidrarias e reagentes

- Luvas e óculos de proteção;
- Etiquetas;
- Jaleco de algodão com mangas longas;
- 1 almofariz e pistilo;
- 4 espátulas tipo canaleta;
- 1 cadinho de porcelana 4x2,3cm;
- 2 cadinhos de porcelana 54x47mm;
- 3 recipientes de plástico com tampa de 30 mL;
- 4 Bastões de Vidro;
- 3 Vidros de relógio;
- 2 peneiras de metal com aberturas de 0,297 e 850  $\mu$ m;
- 3 Balões Volumétricos de 50 mL;
- 3 funis sem ranhura;
- 1 pisseta de 500 mL;
- 3 tubos de ensaio de 10 mL;
- 3 barras magnéticas 5x15 mm;
- 3 pipetas graduada de 10 mL;
- 3 pipetadores três vias;
- 3 pipetas de Pasteur;
- 1 cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico;

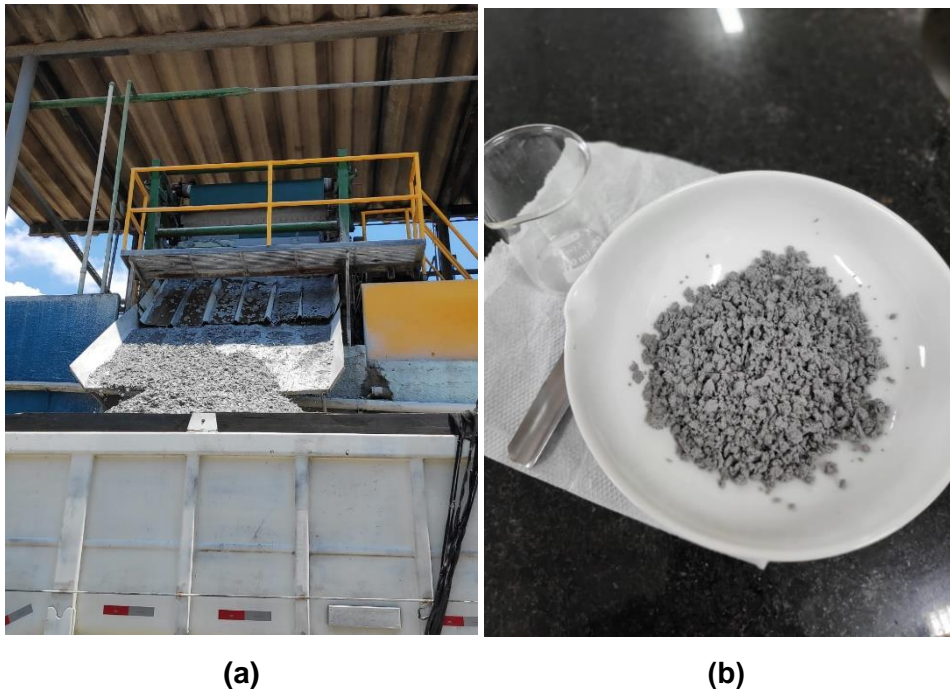
- Resíduo denominado lodo primário, com origem na Companhia Paduana de Papéis (COPAPA), gerado durante o processo de produção do papel;
- Cloreto de crômio hexahidratado ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
- Azul de metileno ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ );
- Alaranjado II ( $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$ );
- Água destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 3.2. Método

#### 3.2.1. Coleta e secagem do lodo

O resíduo utilizado foi o lodo proveniente do processo de decantação primária, coletado após passar pelo processo de decantação e centrifugação na estação de tratamento de efluentes da Companhia Paduana de Papéis (COPAPA) de Santo Antônio de Pádua – RJ. A coleta do resíduo foi realizada em novembro de 2019 (Figura 11).

Figura 11: Lodo primário proveniente da estação de tratamento de efluentes da COPAPA (a), lodo coletado (b) e lodo armazenado (c)





(c)

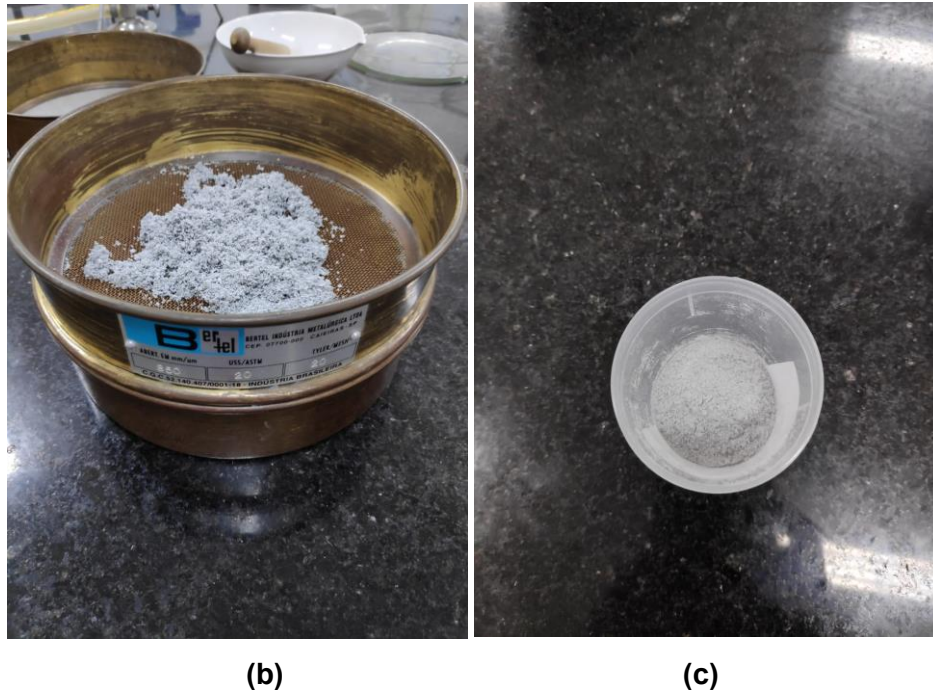
Após coleta e armazenamento do lodo, foi determinado o teor de umidade do mesmo no laboratório de química do curso técnico em química do Instituto Federal Fluminense – IFF, campus: Campos – centro. Este teor foi determinado pelo método de estufa à aproximadamente  $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, estabelecido pelo ministério da agricultura. Na figura (figura 11 c), pode-se observar a umidade do mesmo após coletado.

Após secagem do lodo, o mesmo foi triturado e peneirado em peneiras com aberturas de 0,297 e 850  $\mu\text{m}$  (figura 12 a, b, c). Essa amostra foi denominada como lodo seco.

Figura 12: Lodo seco (a), lodo sendo peneirado em peneira de abertura de 0,85 mm (b) e lodo após o processo de peneiramento (c)

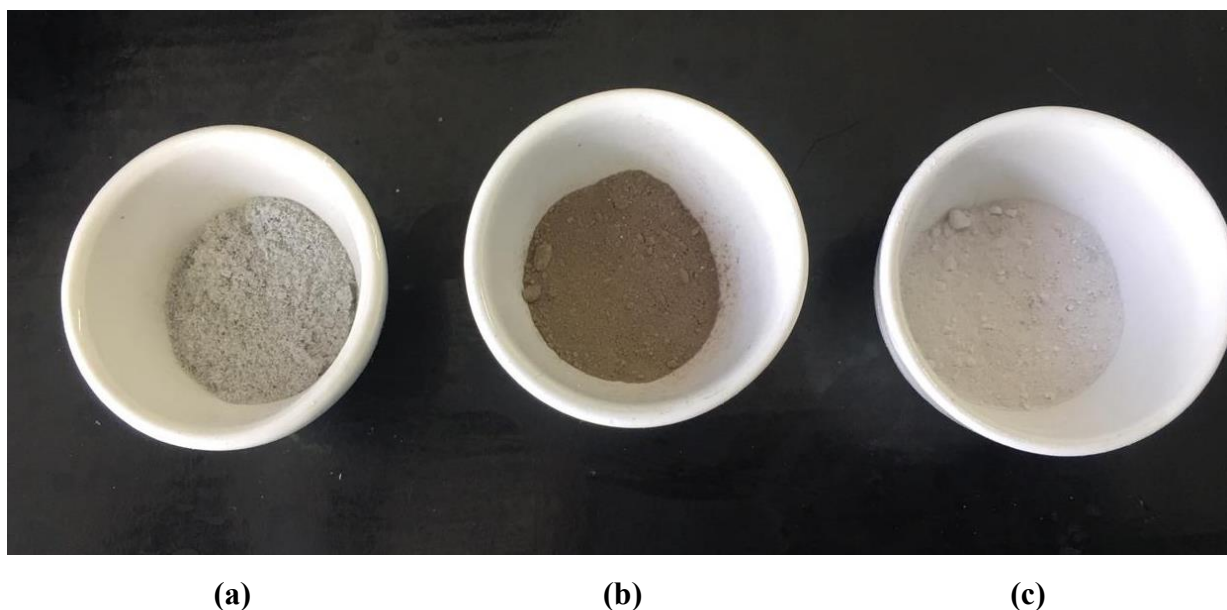


(a)



Após secagem, trituração e peneiramento (figura 13 a), uma parte do lodo foi tratada a 300°C (figura 13 b) e outra parte à 600°C (figura 13 c) por 3 horas. Essas amostras foram denominadas como lodo 300 e lodo 600, respectivamente. Através da figura 13, observa-se que a coloração do lodo se modifica com o tratamento térmico, onde, o lodo tratado a 300°C apresenta essa coloração devido a presença de matéria orgânica, porém o lodo tratado a 600°C, apresenta uma coloração mais clara que pode atribuído à decomposição de material orgânico, o que será discutido posteriormente nos resultados e discussão.

Figura 13: Lodo seco (a), lodo tratado à 300°C (b) e lodo tratado à 600°C (c)



### **3.2.2. Caracterização do lodo seco e tratados à 300°C e à 600°C**

#### **3.2.2.1. Difractometria de raios-X (DRX)**

As medidas de DRX foram obtidas na Universidade de Franca (UNIFRAN), pela Dra. Michelle Saltarelli. Foram utilizadas amostras em forma de pó, e as análises foram realizadas em um difratômetro marca Rigaku Miniflex II, operando com radiação cobalto (Co-K $\alpha$ ) e 2 $\Theta$  variando de 5 a 60°.

#### **3.2.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)**

As medidas de IV foram obtidas na Universidade de Franca (UNIFRAN), pela Dra. Michelle Saltarelli, em um aparelho Perkimelmer Frontier. As amostras foram dispersas em pastilhas de KBr. (2% mm), com faixa espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### **3.2.3. Preparo das soluções de alaranjado II, cloreto de crômio e azul de metileno**

Foi dissolvido 0,025g de alaranjado II, em água destilada em um béquer. Posteriormente, essa dissolução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, onde em seguida foi completado o volume com água destilada. Essa solução apresentou concentração final de 500mg/L (figura 14 a).

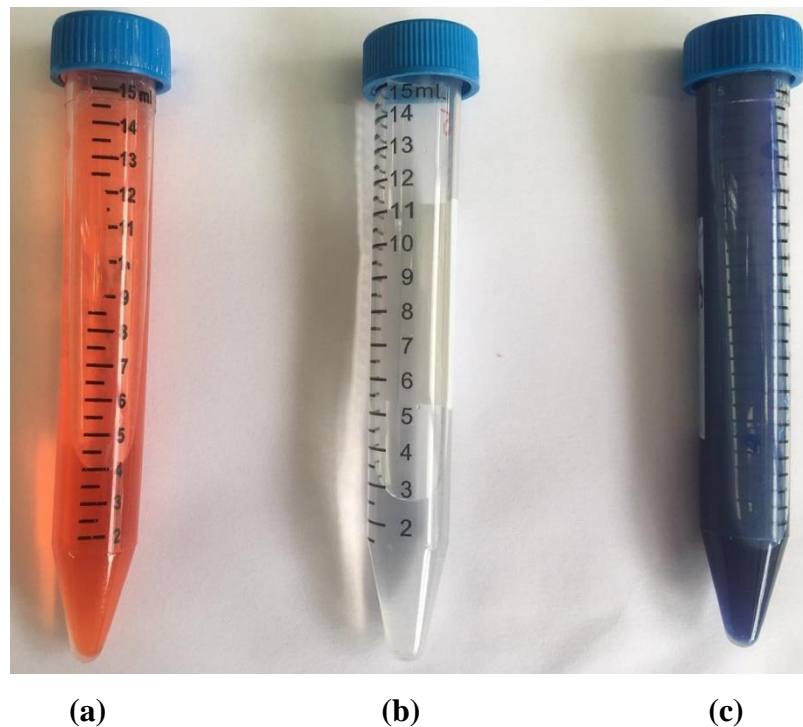
Foi dissolvido 0,1g de cloreto de crômio hexahidratado, em água destilada em um béquer. Posteriormente, essa dissolução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, onde em seguida foi completado o volume com água destilada. Essa solução apresentou concentração final de 2000mg/L (figura 14 b).

Foi dissolvido 0,025g de azul de metileno, em água destilada em um béquer. Posteriormente, essa dissolução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, onde em seguida foi completado o volume com água destilada. Essa solução apresentou concentração final de 500mg/L (figura 14 c).



Figura 14: Solução de Alaranjado II (a), de Cloreto de Crômio (b) e de Azul de Metileno

(c)



### 3.2.4. Testes de adsorção pelo método da batelada

A capacidade de adsorção dos materiais frente ao metal  $\text{Cr}^{3+}$ , e aos corantes: azul de metileno e alaranjado II em água, foram determinadas através do método da batelada.

Nesta etapa, amostras de 10 mL das soluções de crômio, de azul de metileno e de alaranjado II preparadas, foram adicionadas às massas constantes de 150mg de lodo seco ( $105^{\circ}\text{C}$ ), de lodo tratado à  $300^{\circ}\text{C}$  e de lodo tratado à  $600^{\circ}\text{C}$  em tubos de ensaios de 10 mL. As suspensões foram mantidas sob agitação magnética durante 20 horas, à temperatura ambiente. Após este período, separaram-se os lodos dos sobrenadantes por centrifugação à 3000 rpm por 15 minutos.

A concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  remanescente no sobrenadante foi determinada por espectroscopia na região do UV-Vis, onde foi utilizado como branco o sobrenadante do tubo de ensaio, onde ao invés de se colocar 10 mL da solução de crômio, colocou-se 10mL de água destilada. A concentração do íon  $\text{Cr}^{3+}$  foi determinada no comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 410 nm.

A concentração dos corantes azul de metileno e alaranjado II remanescentes nos sobrenadantes também foram determinadas por espectroscopia do UV-Vis, onde também foi utilizado como branco os sobrenadantes dos tubos de ensaio, que onde ao invés de se colocar 10 mL da solução dos corantes, colocou-se 10mL de água destilada. A concentração do corante azul de metileno foi determinada



através do comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 660 nm e do alaranjado II no comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 484 nm. Para a leitura, os sobrenadantes dos corantes foram diluídos para adequar sua concentração à janela de leitura do equipamento.

### **3.2.5. Verificação da capacidade de adsorção dos lodos frente ao cromo, e frente aos corantes: azul de metileno e alaranjado II**

#### **3.2.5.1. Espectroscopia na região do UV-Vis**

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8453, Diode Array. Os espectros das soluções de cromo, azul de metileno e alaranjado II e dos sobrenadantes foram obtidos em uma cela de quartzo com 1 cm de caminho óptico.

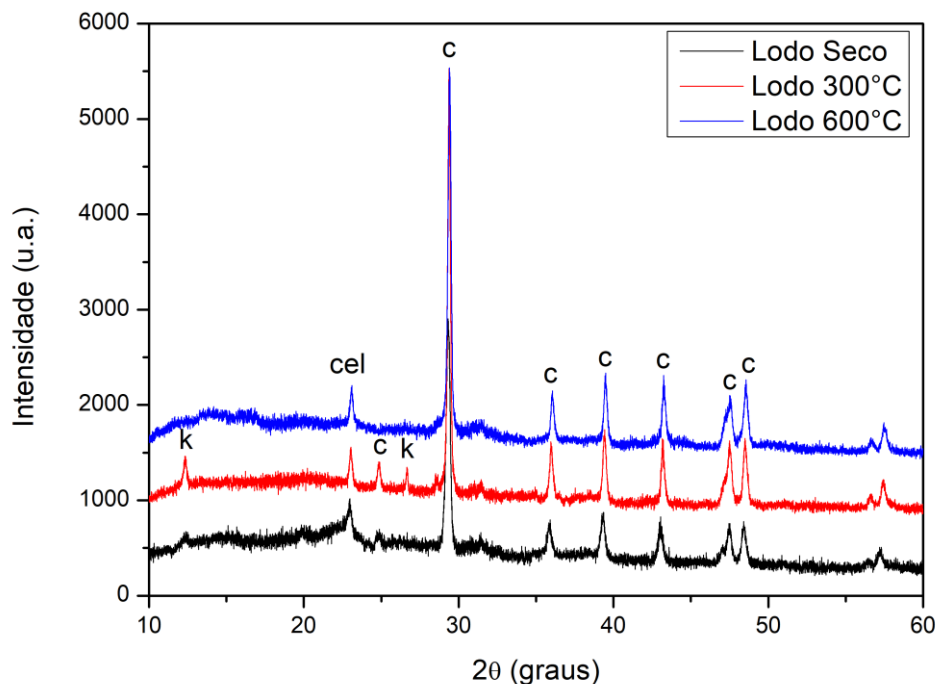
## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Caracterizações dos lodos**

Sabe-se que o lodo primário da indústria de papel apresenta elevada umidade. Portanto, após coletar o lodo na Companhia Paduana de Papéis (COPAPA) de Santo Antônio de Pádua – RJ, foi determinado o teor de umidade do mesmo. Como descrito anteriormente, esse teor de umidade foi determinado pelo método de estufa à aproximadamente  $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, e apresentou um teor em torno de 66%. Uma parte da amostra lodo seco foi tratada a  $300^{\circ}\text{C}$  e outra parte à  $600^{\circ}\text{C}$ , e essas três amostras (lodo seco, lodo tratado a  $300^{\circ}\text{C}$  e lodo tratado a  $600^{\circ}\text{C}$ ) foram analisadas através das técnicas de difração de raios-X, e espectroscopia de absorção no infravermelho.

A Figura 15 apresenta o difratograma de raios-X do lodo seco, e dos lodos tratados à 300 e à  $600^{\circ}\text{C}$ . É possível observar que o lodo apresenta como fase cristalina majoritária a calcita, carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), sendo o constituinte com maior quantidade de picos, inclusive o pico com maior intensidade, e a caulinita,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (fase majoritária presente no caulim) visível no lodo seco e no tratado a  $300^{\circ}\text{C}$ . Pode-se observar também a presença de celulose nas três amostras.

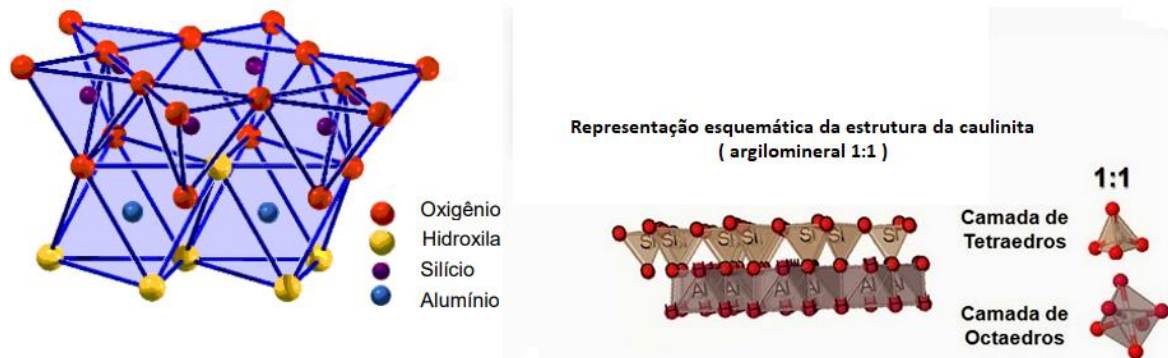
Figura 15: Difrátogramas de raios-X do lodo seco, tratados à 300 e à 600°C, onde: k = caulinita; cel = celulose; c = calcita



De acordo com a autora Pinheiro *et al.* (2008), a composição química de um lodo oriundo da indústria de papel é predominantemente óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) – 37,87% (oriundo da calcita), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) – 22,53% e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – 18,10% (oriundos do caulinita presente no caulim), e carbono orgânico (C) – 18,12% (oriundo da celulose), em massa. Os demais óxidos presentes como:  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , são possivelmente impurezas presentes no caulim e na calcita. Portanto, o  $\text{CaO}$  está associado à calcita, conforme os picos referentes à mesma, observados na Figura 15. Já o  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , estão combinados formando a estrutura da caulinita (figura 16), o que também é observado através de um pico no lodo seco e dois picos no lodo tratado à 300°C. No difratograma, da amostra tratada a 600°C, observa-se o não aparecimento dos picos característicos da caulinita, tal fato pode ser justificado pelo fato de que a caulinita apresenta uma estrutura lamelar onde a partir de 500°C ocorre o processo de desidroxilação, o qual transforma a caulinita em metacaulinita (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

De acordo com a autora Ribeiro (2010), a estrutura da caulinita pode ser representada por uma folha tetraédrica de  $\text{SiO}_2$  e uma folha octaédrica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conforme figura 16.

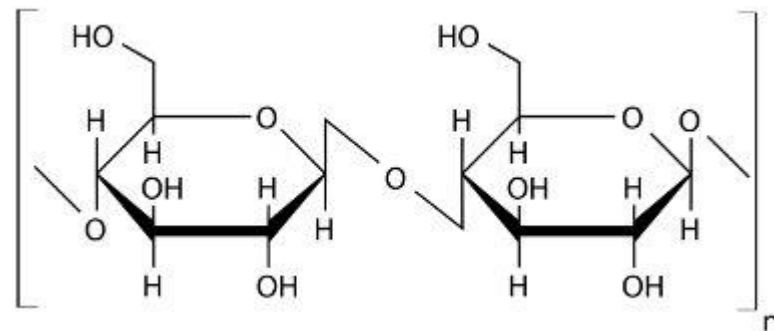
Figura 16: Representação esquemática da caulinita



(Fonte: Ribeiro (2010), modificada pelo autor).

Por fim, a presença de carbono no lodo está associada à celulose, como foi observado pela difratometria de raios-X picos característicos da celulose nas três amostras (figura 15). A celulose pode ser definida como um polímero de glicose. O número de moléculas de glicose presentes em uma única molécula de celulose varia de 15 a 15.000, havendo, em média, 3.000 unidades (BRUCE, 2017). A figura 17 representa a estrutura da celulose.

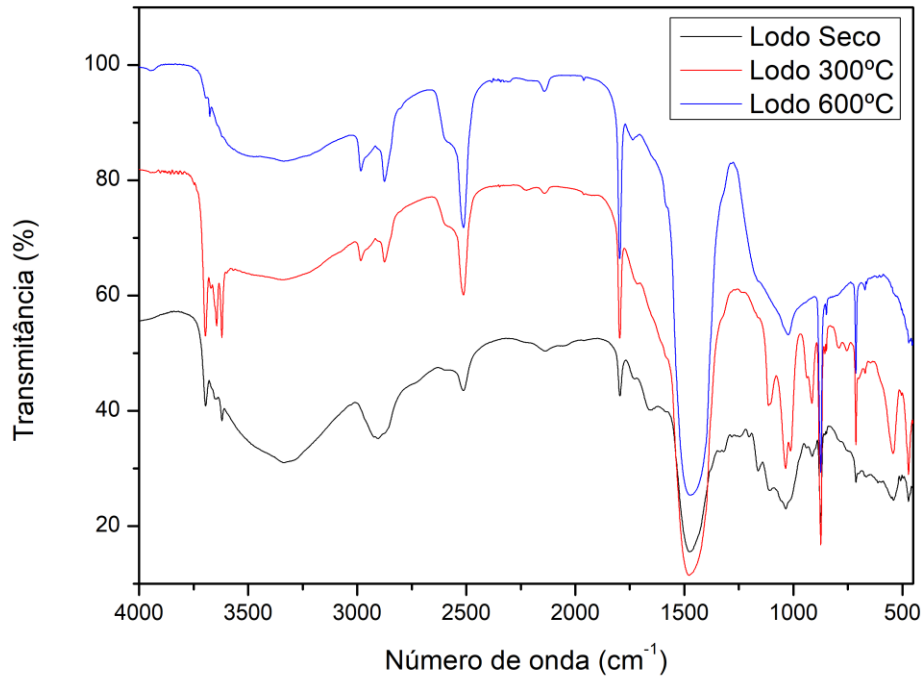
Figura 17: Estrutura da celulose, um polímero de glicose



(Fonte: Bruce (2017), modificada pelo autor).

A figura 18 e o quadro 2 apresentam os espectros de absorção e as atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho do lodo seco, e lodos tratados à 300 e à 600 °C, respectivamente.

Figura 18: Espectros de absorção na região do infravermelho do lodo seco e dos lodos tratados à 300 e à 600°C



Quadro 2: Atribuições de bandas de absorção na região do infravermelho para o lodo seco, tratado a 300°C e tratado a 600°C

<b>ATRIBUIÇÕES</b>	<b>NÚMERO DE ONDA (cm<sup>-1</sup>)</b>
VIBRAÇÕES DA CELULOSE E/OU HIDROXILAS SUPERFICIAIS E INTERNA DA CAULINITA	3200 – 3600
GRUPOS CH <sub>2</sub>	2800 – 3000
GRUPOS C-OH	1328
LIGAÇÕES C-O-C	1200; 1160; 1111
ANEL DE GLICOSE DA CELULOSE	1029
CALCITA	1794
GRUPO OH DA ÁGUA	1660
CAULINITA (HIDROXILAS INTERLAMELARES)	3693; 3667; 3651;
CAULINITA (HIDROXILA INTRALAMELAR)	3619
LIGAÇÕES Al-OH (INTER E INTRALAMELARES) DA CAULINITA	942; 912

Pode-se observar uma banda na região de aproximadamente 3200-3600cm<sup>-1</sup>, o qual pode ser atribuído a grupos hidroxila da celulose e/ou às hidroxilas superficiais e interna da caulinita. Nota-se

uma diminuição dessa banda quando o lodo é tratado. Isso pode ser justificado devido a possível decomposição da celulose presente no lodo, e/ou a desidroxilação da caulinita, o qual transforma a caulinita em metacaulinita (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003). Já as bandas ao redor de  $2800-3000\text{cm}^{-1}$  são características dos grupos  $\text{CH}_2$ . Uma pequena banda na região de  $1318\text{cm}^{-1}$  pode ser notada mais evidentemente no lodo seco, e é característica dos grupos  $\text{C-OH}$ . As bandas em  $1200$ ,  $1160$  e  $1111\text{cm}^{-1}$  são observadas apenas no lodo seco, e uma banda em  $1108\text{cm}^{-1}$  no lodo tratado a  $300^\circ\text{C}$ . Essas bandas são atribuídas às ligações  $\text{C-O-C}$ , o que comprova também a possível decomposição da celulose presente no lodo quando o mesmo é tratado. Nota-se também uma banda na região de  $1029\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à vibração do anel da unidade de glicose presente na celulose (figura 6), envolvendo o alongamento  $\text{C-O}$  e  $\text{O-H}$  (MÉNDEZ *et al.*, 2009)

Em todas as amostras, foi possível observar uma banda em torno de  $1794\text{cm}^{-1}$ , e de acordo Pinheiro *et al.* (2008), essa banda pode ser atribuída à presença de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) com pequenas quantidades de magnésio em sua composição. Sabe-se que a calcita é capaz de conter pequenas quantidades de magnésio em sua estrutura. Portanto, esta banda pode estar relacionada a ligações  $\text{C=O}$  de ácidos carboxílicos, provavelmente devido à oxidação das fibras de celulose ou a presença de compostos orgânicos com grupos oxigenados. Também pode-se observar uma larga banda em torno de  $1400\text{cm}^{-1}$  e uma banda fina em  $870\text{cm}^{-1}$  que também são características da presença de  $\text{CaCO}_3$  (MÉNDEZ *et al.*, 2009).

Uma pequena banda na região de  $1660\text{cm}^{-1}$  pode ser observada apenas para o lodo seco, essa banda é característica de grupos  $\text{OH}$  da água. Isso indica que mesmo o lodo sendo seco a  $105^\circ\text{C}$  por 24 horas, ele ainda apresenta umidade.

Gardolinski, Martins Filho e Wypych (2003), relataram que a caulinita apresenta quatro modos de vibrações na região do infravermelho:  $3693$ ,  $3667$ ,  $3651$  e  $3619\text{cm}^{-1}$ . As três vibrações em frequências maiores são atribuídas às hidroxilas interlamelares ( $\text{Al-OH inter}$ ). Já a vibração em  $3619\text{cm}^{-1}$  é atribuída a hidroxila intralamelar ( $\text{Al-OH intra}$ ). Observa-se bandas nessa região no lodo seco, e principalmente no lodo tratado a  $300^\circ\text{C}$ , características da presença de caulinita nessas amostras. Isso pode ser confirmado pela difratometria de raios-X, onde observou-se picos característicos de caulinita nessas duas amostras. Além disso, duas bandas em aproximadamente  $942$  e  $912\text{cm}^{-1}$  são observadas para o lodo seco e para o lodo tratado a  $300^\circ\text{C}$ . Essas bandas são atribuídas às ligações  $\text{Al-OH inter}$  e  $\text{intra lamelares}$  presentes na estrutura da caulinita. Como foi dito anteriormente, apenas essas duas amostras apresentam as fases características da caulinita (MÉNDEZ *et al.*, 2009; RIBEIRO, 2010).

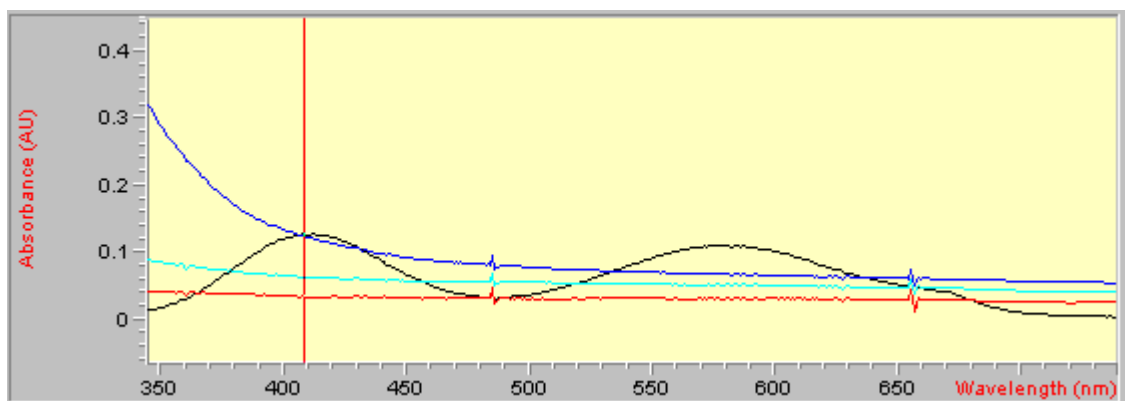
#### 4.2. Capacidade de adsorção dos lodos frente ao íon $\text{Cr}^{3+}$ , e aos corantes: azul de metileno e alaranjado II

A capacidade de adsorção para um sistema líquido-sólido é um fator importante a ser considerado em processos de adsorção, uma vez que a mesma determina a viabilidade da utilização do material como adsorvente.

A capacidade de adsorção dos lodos (seco, tratados à 300 e 600°C) frente ao metal crômio ( $\text{Cr}^{3+}$ ), e frente os corantes: azul de metileno e alaranjado II, foi testada empregando-se o método da batelada à temperatura ambiente, de aproximadamente à 25°C, por 20 horas, utilizando-se soluções de cloreto de crômio, de azul de metileno e alaranjado II.

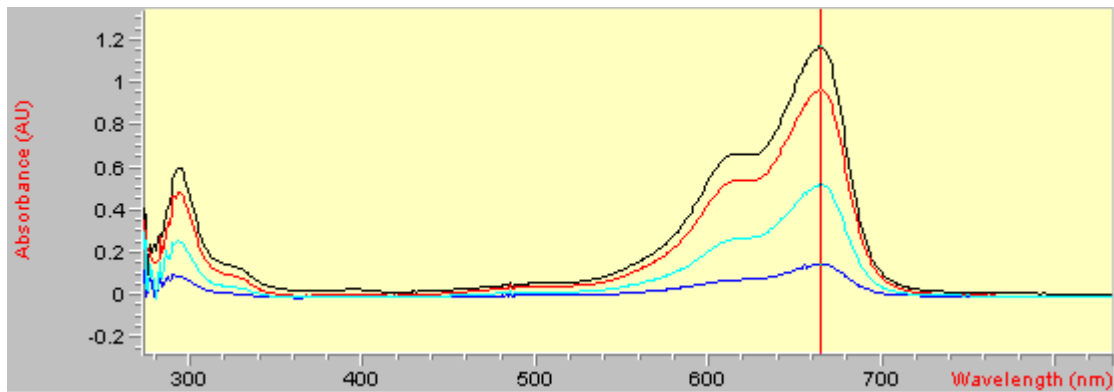
Os resultados dos testes de adsorção frente o metal  $\text{Cr}^{3+}$ , e frente aos corantes: azul de metileno e alaranjado II, são mostrados nas figuras 19, 20 e 21, respectivamente.

Figura 19: Espectros de UV-Vis dos sobrenadantes das soluções de  $\text{Cr}^{3+}$ , do branco (em preto), do lodo seco (em vermelho) e dos lodos tratados à 300°C (em azul) e 600°C (em ciano)



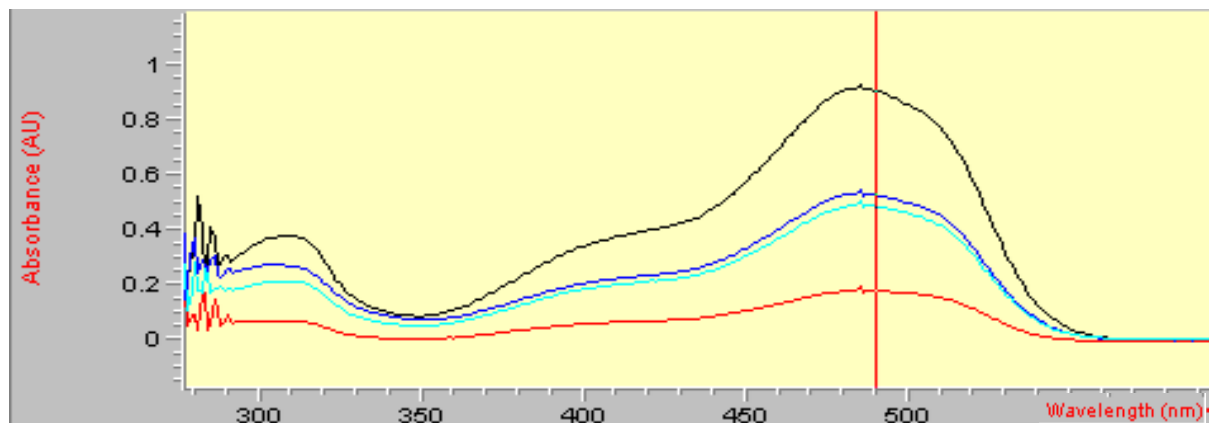
Name	Dilut. Factor	Concentration(mg/L)	Abs<408nm>
PADRÃO	1.00000	1058.70000	0.12636
600 C	1.00000	284.06000	3.3903E-2
300 C	1.00000	1043.50000	0.12455
105 C	1.00000	531.99000	6.3495E-2

Figura 20: Espectros de UV-Vis dos sobrenadantes das soluções de azul de metileno, do branco (em preto), do lodo seco (em vermelho) e dos lodos tratados à 300°C (em azul) e 600°C (em ciano)



Name	Dilut. Factor	ameti	Abs<665nm>
Padrão	60.00000	533.88000	1.16880
600C	60.00000	441.88000	0.96737
300 C	60.00000	65.74300	0.14393
105 C	60.00000	236.42000	0.51758

Figura 21: Espectros de UV-Vis dos sobrenadantes das soluções de alaranjado II, do branco (em preto), do lodo seco (em vermelho) e dos lodos tratados à 300°C (em azul) e 600°C (em ciano)



Name	Dilut. Factor	Orangeii(ppm)	Abs<490nm>
Padrão	30.00000	498.52000	0.90414
600 C	30.00000	97.83400	0.17744
300 C	30.00000	289.79000	0.52558
105 C	30.00000	266.49000	0.48332

Esses espectros (figuras 19, 20 e 21) indicam as concentrações finais de cromo, e dos corantes azuis de metileno e alaranjado II remanescentes nos sobrenadantes, após contato das soluções com os lodos (adsorventes).

As medidas de absorvância foram avaliadas no comprimento de onda 408 nm para o  $\text{Cr}^{3+}$ , 660 nm para o azul de metileno e 484 nm para o alaranjado II. A quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$  e dos corantes

adsorvidos pelos adsorventes (lodos) foi calculada pela aplicação da equação abaixo: (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m}$$

Onde:

**q<sub>e</sub>** = a quantidade adsorvida do Cr<sup>3+</sup> e dos corantes pelo material adsorvente – lodos (mg/g);

**C<sub>0</sub>** = a quantidade inicial das soluções de Cr<sup>3+</sup> e dos corantes (mg/L);

**C<sub>f</sub>** = a quantidade final de Cr<sup>3+</sup> e dos corantes presentes após 20 horas de contato das soluções com o material adsorvente - lodos (mg/L);

**V** = é o volume das soluções de Cr<sup>3+</sup> e dos corantes utilizados nos testes de adsorção (L);

**m** = a massa dos lodos adsorventes utilizados nos testes de adsorção (seco, tratados à 300 e à 600°C) (g).

Foi calculado também a eficiência de adsorção. A mesma foi calculada usando-se a equação abaixo: (CASTRO; FRANCO; CIDADE, 2018).

$$R = 100(C_0 - C_f)/C_0$$

Onde:

**R** = eficiência de adsorção (%);

**C<sub>0</sub>** = concentração inicial do Cr<sup>3+</sup> e dos corantes (mg.L<sup>-1</sup>);

**C<sub>f</sub>** = concentração final do Cr<sup>3+</sup> e dos corantes (mg.L<sup>-1</sup>).

Conforme Santos (2017), a quantidade total de metal adsorvido normalmente varia entre 5% e 30% da massa do sólido adsorvente, podendo chegar até 50%. Ao analisar os espectros de UV-Vis, e fazer os cálculos, pode se observar que as capacidades de adsorção frente à Cr<sup>3+</sup> foram de 35,114 mg/g, 1,013 mg/g e 51,643 mg/g nos lodos seco, tratados à 300 e à 600°C, e com eficiência de adsorção de 49,75%, 1,43% e 73,17%, respectivamente. Quando se compara a capacidade máxima de adsorção dos lodos com os resultados obtidos por Costa, Mendonça e Wysard Junior (2017), que avaliaram a remoção de crômio de meio aquoso pelo processo de adsorção, e obtiveram uma capacidade máxima de remoção de Cr<sup>3+</sup> de 42,28 mg/g, nota-se que esses resultados são considerados dados positivos. Além disso, vale ressaltar que a concentração inicial do Cr<sup>3+</sup> no branco era de 70,58mg/g, comprovando assim a possibilidade do uso do lodo como material adsorvente de íons Cr<sup>3+</sup>. Observa-se que o



lodo seco (105°C) e o tratado à 600°C apresentaram maiores eficiências, principalmente o lodo tratado à 600°C. Este fato pode estar relacionado com composição química e ao tratamento térmico desses lodos. Conforme discutido anteriormente, o lodo oriundo da indústria de papel é predominantemente formado por óxido de cálcio (CaO) - oriundo da calcita, sílica (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - oriundos do caulinita presente no caulim, e carbono orgânico (C) - oriundo da celulose. Quando esse lodo se encontra seco, ele apresenta uma eficiência de 49,75% de adsorção, porém quando ele é tratado à 600°C, essa eficiência aumenta para 73,17%. Isso pode estar relacionado com a decomposição térmica do caulim, pois a partir de 500°C ocorre a desestruturação dos seus cristais (OLIVEIRA *et al.*, 2019). Além disso, de acordo com a autora Pinheiro *et al.* (2008), em temperaturas superiores à 600°C ocorre a gradual decomposição da calcita, e em torno de 300°C, ocorre à queima da celulose. Portanto, o lodo tratado à 600°C, apresenta uma menor quantidade de matéria orgânica na sua composição, diferente do lodo tratado à 300°C, onde somente iniciou o processo decomposição da matéria orgânica, o que pode estar interferindo no processo de adsorção do íon Cr<sup>3+</sup>, apresentando, portanto, uma eficiência de somente 1,43%. Porém, pode-se concluir que o lodo primário da indústria de papel é eficiente para remoção de metais potencialmente tóxicos como o Cr<sup>3+</sup> de meios aquosos, pois o mesmo, apresentou uma eficiência de até 73,17%.

Os corantes são substâncias químicas que acrescentam cor a inúmeros substratos têxteis ou não têxteis. Essas substâncias podem ser classificadas por vários critérios, dentre eles a estrutura química. Corantes que apresentam grupo cromóforos azo constituídos pela ligação ( $-N = N-$ ) são denominados azoico, com as seguintes propriedades: são aniônicos; apresentam baixa reatividade por serem vinilsulfônicos; são facilmente solúveis em água e reagem com fibras celulósicas, proteicas e poliamidas, como por exemplo o alaranjado II. Já os corantes catiônicos, também são solúveis em água, porém apresentam cátions em solução, como por exemplo, o azul de metileno. (CASTRO; FRANCO; CIDADE, 2018).

Corantes provenientes de processos industriais, como fabricação de papel, indústria têxtil, galvanoplastia, celulose, produção de alimentos e cosméticos são as principais fontes de poluição da água. (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013). Por essa razão, também foi realizado testes de adsorção dos lodos frente a dois tipos diferentes de corantes: um aniônico, o azul de metileno, e outro catiônico, o alaranjado II.

Quando calculado as concentrações do corante azul de metileno após os testes de adsorção, observou-se que as capacidades de adsorção foram de 19,83mg/g, 31,20mg/g e 6,13mg/g nos lodos seco, tratados à 300 e à 600°C, e com eficiência de adsorção de 55,72%, 87,69% e 17,23%, respectivamente. Segundo Costa, Sawaguchi e Júnior (2020), que também trabalharam com o

processo de adsorção para remoção de corantes têxteis, o melhor adsorvente frente ao corante azul de metileno, apresentou eficiência de 97,3%, mostrando portanto, que o lodo primário pode ser considerado um adsorvente viável, principalmente quando tratado termicamente, pois, observa-se que tratado à 300°C apresentou maior eficiências de adsorção. A concentração inicial de azul de metileno no branco era de 35,592mg/g.

Já para o corante alaranjado II, notou-se que as concentrações após os testes de adsorção foram de 15,46 mg/g, 13,91mg/g, 26,71 mg/g nos lodos seco, tratados à 300 e à 600°C, e com eficiência de adsorção de 46,54%, 41,87%, e 80,37%, respectivamente, ou seja, com maior eficiência no lodo tratado à 600°C, diferentemente de quando se utilizou o corante azul de metileno. A concentração inicial do alaranjado II no branco era de 33,235mg/g.

Assim, pode-se observar que o lodo primário da indústria de papel também pode ser aplicado para adsorção de corantes tanto do tipo aniônico, quanto do tipo catiônico de meios aquosos, pois os resultados mostraram a eficiência do lodo nesses processos de adsorção, chegando à 87,69% para corante aniônico, e 80,37% para corante catiônico. Porém, vale ressaltar que o tratamento térmico do lodo influencia nos resultados de adsorção frente aos corantes.

## 5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o lodo primário da Companhia Paduana de Papéis (COPAPA) de Santo Antônio de Pádua – RJ apresenta um teor de umidade em torno de 66%.

Além disso, através das difratometrias de raios-X, conclui-se que esse resíduo é constituído principalmente por calcita, caulinita e celulose, porém, o tratamento térmico influencia na composição química do mesmo, uma vez que, o lodo tratado à 600°C, não apresenta a caulinita na sua composição.

Através dos espectros de absorção na região do infravermelho, foi possível comprovar que o lodo seco e tratado à 300 e à 600°C, apresenta calcita e celulose em sua composição. Observa-se também que com o tratamento térmico, a celulose começa a se decompor e algumas bandas características da mesma desaparecem no lodo tratado à 600°C. Além disso, as bandas características da caulinita foram observadas somente no lodo seco e tratado a 300°C, confirmando assim, a presença da mesma nessas duas amostras.

Pode-se concluir também que o lodo primário da Companhia Paduana de Papéis (COPAPA) de Santo Antônio de Pádua – RJ, apresenta capacidade de adsorção frente ao metal  $Cr^{3+}$ .

Os resultados demonstram que o lodo pode ser um material eficiente para remoção de metais potencialmente tóxicos e até mesmo de corantes de meios aquosos, pois o lodo apresentou eficiência

máxima de 73,17% para adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ , 87,69% para o corante azul de metileno, e 80,37% para o corante alaranjado II. Portanto, a alta eficiência de remoção do metal  $\text{Cr}^{3+}$ , e também dos corantes: azul de metileno e alaranjado II, associada a grande quantidade de lodo primário gerado nas indústrias de papéis, pode viabilizar um destino sustentável para esse resíduo na nossa região.

Estudos para investigar a capacidade de adsorção desse lodo frente a outros metais potencialmente tóxicos como por exemplo, cádmio e chumbo, e também frente a outros corantes, seria de grande interesse. Vale ressaltar que espécies metálicas são de grande preocupação devido a longa persistência e bioacumulação. Apesar de algumas espécies metálicas serem consideradas essenciais para funções vitais de alguns organismos vivos, elevados teores destas substâncias podem denegrir os solos além de atingirem corpos aquáticos prejudicando toda a biota dos ambientes. Além disso, estudos sobre algumas variáveis como por exemplo, cinética, pH, tratamento térmico, também devem ser avaliadas nos processos de adsorção.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAJPAI, Pratima. Management of Pulp and Paper Mill Waste. **Springer International Publishing Switzerland**, [S.L.], p. 9-17, 2015. Springer International Publishing. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-11788-1>.

BRUCE, Alberts. **Fundamentos da Biologia Celular**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed Editora Ltda., 2017.

CASTRO, A. S.; FRANCO, C. R.; CIDADE, M.J.A.. Adsorção de Corantes Azul Indosol, Laranja Indosol e Vermelho Drimaren em Solução Aquosa por Argila Branca. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 10, n. 05, p. 1502-1515, 26 set. 2018. Trimestral.

CAZZONATTO, A. C.; NOLASCO, A. M.; ARMELIN, M. C.. APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PAPEL NA FABRICAÇÃO DE TIJOLO COMPACTADO. **ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável**, Costão do Santinho - Florianópolis - Santa Catarina, v. 1, n. 1, p. 3717-3725, 17 out. 2004.

COSTA, Dilma Alves; MENDONÇA, Roberta Helena; WYSARD JUNIOR, Mauro Meliga. Avaliação da remoção de cromo (III) por materiais compósitos porosos adsorventes de PE-g-MA, fibra de coco e quitosana, usando planejamento experimental. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.L.], v. 22, n. 6, p. 1203-1213, 20 abr. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522017119214>

COSTA, Gabriela Fonseca da; SAWAGUCHI, Marcella Yuri de Almeida; ASSUNÇÃO JÚNIOR, Wilson Gomes da. REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO E ADSORÇÃO. **Colloquium Exactarum**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 77-88, 1 set. 2020. Associação Prudentina de Educação e Cultura (APEC). <http://dx.doi.org/10.5747/ce.2020.v12.n2.e320>.

- D Xavier, J. Peral, *Química Ambiental de sistemas terrestres*, Editorial Reverte, Barcelona (2006).
- DE AZEVEDO, A. R. G. Desenvolvimento de Placas Cimentícias Reforçadas com Incorporação do Lodo Primário da Indústria de Papel de Celulose. Tese apresentada junto ao programa de Pós-graduação do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), 2018.
- DE TOLEDO, F. H. S. F.; VENTURIN, N.; CARLOS, L.; DIAS, B. A. S.; VENTURIN, R. P.; MACEDO, R. L. G. Composto de Resíduos da Fabricação de Papel e Celulose na Produção de Mudanças de Eucalipto. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, n.7, 2015.
- DEMIREL, B.G; ALTIN, A. Production of sorbent from paper industry solid waste for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, v. 125, n. 4, 2017.
- DENG, Hua *et al.* Removal of Zn(II), Mn(II) and Cu(II) by adsorption onto banana stalk biochar: adsorption process and mechanisms. *Water Science And Technology*, [S.L.], v. 82, n. 12, p. 2962-2974, 10 nov. 2020. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2020.543>.
- GARDOLINSKI, José Eduardo; MARTINS FILHO, Harley Paiva; WYPYCH, Fernando. Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Química Nova*, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 30-35, jan. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422003000100007>.
- GE, Yuanyuan; LI, Zhili. Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: a review. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, [S.L.], v. 6, n. 5, p. 7181-7192, 29 mar. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01345>.
- HILLER, M M; LEGGETT, R W. A biokinetic model for trivalent or hexavalent chromium in adult humans. *Journal Of Radiological Protection*, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 19-39, 13 dez. 2019. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6498/ab4286>.
- KASEMODEL, Mariana Consiglio. **AVALIAÇÃO INTEGRADA DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁREA DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE CHUMBO – ADRIANÓPOLIS (PR)**. 2017. 231 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geotecnia, Departamento de Geotecnia, Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2017.
- KLOCK, Umberto *et al.* **Polpa e Papel**. 3. ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná Setor de Ciências Agrárias Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, 2013. 118 p.
- LISTER, S. Potential utilisation of sewage sludge and paper mill waste for biosorption of metals from polluted waterways. *Bioresource Technology*, [S.L.], v. 79, n. 1, p. 35-39, ago. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00035-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00035-9).
- LUCAS, D.; BENATTI, C. T. **Utilização de Resíduos Industriais para a Produção de Artefatos Cimentícios e Argilosos Empregados na Construção Civil**. Portal de Revistas Científicas UniCesumar, v.1, n.3, 2008.
- MAEDA, Shizuo; BOGNOLA, Itamar Antonio. Propriedades químicas de solo tratado com resíduos da indústria de celulose e papel. *Pesquisa Florestal Brasileira*, [s.l.], v. 33, n. 74, p. 169-177, 28 jun. 2013. Embrapa Florestas. <http://dx.doi.org/10.4336/2013.pfb.33.74.417>.

MÉNDEZ, A. *et al.* Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [S.L.], v. 86, n. 1, p. 66-73, set. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2009.04.004>.

OLIVEIRA, Danieli Nazar de *et al.* ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO CAULIM PARAENSE E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL NA PREPARAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS RESISTENTES À DENSIFICAÇÃO. V **Seminário de Iniciação Científica: TALENTOS DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM AÇÃO**, Marabá - Pará, v. 1, n. 1, p. 1-3, 26 set. 2019. Anual.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R.. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, [S.L.], v. 59, n. 350, p. 338-344, jun. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132013000200021>.

OLIVEIRA, V. F. DA S. Valorização de Resíduos da Indústria da Pasta e Papel – Compostagem e Aplicação do composto no Solo. Dissertação de Mestrado apresentada junto ao programa de Pós-graduação em Engenharia do Ambiente e Tecnologias Ambientais da Universidade do Algarve, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2009.

OLIVEIRA, Vânia Filipa da Silva. **Valorização de Resíduos da Indústria da Pasta e Papel: compostagem e aplicação do composto no solo**. 2009. 166 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia do Ambiente Tecnologias Ambientais, Universidade do Algarve, Faro - Portugal, 2009

PELISSER, Crivian *et al.* CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE UMA INDÚSTRIA DE RECICLAGEM DE PAPEL. **14º Congresso Nacional de Meio Ambiente**, Poços de Caldas, v. 1, n. 1, p. 1-3, set. 2017. Anual

PINHEIRO, R. M.; VIEIRA, C. M. F.; RODRIGUEZ, R. S.; MONTEIRO, S.N. Reciclagem de resíduo proveniente da produção de papel em cerâmica vermelha. *Revista Matéria*, v. 13, n. 1, 2008.

PINHEIRO, R.M. *et al.* Reciclagem de resíduo proveniente da produção de papel em cerâmica vermelha. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 220-227, mar. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762008000100027>.

PINHEIRO, R.M.; VIEIRA, C.M.F.; RODRIGUEZ, R.s.; MONTEIRO, S.N.. Reciclagem de resíduo proveniente da produção de papel em cerâmica vermelha. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 220-227, mar. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762008000100027>.

RIBEIRO, Lilian Rodrigues Avila. **Preparação e caracterização de materiais híbridos à base de sílica e de caulinita para diferentes aplicações**. 2010. 114 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciências, Universidade de Franca, Franca - Sp, 2010.

RUAS, João. Notícias sobre a história do papel em Portugal. **Cultura**, [S.L.], n. 33, p. 31-37, 1 dez. 2014. OpenEdition. <http://dx.doi.org/10.4000/cultura.2344>.

S, Suryan. Biosorption of Heavy Metals by Paper Mill Waste from Aqueous Solution. **International Journal Of Environmental Sciences**, [S.L.], v. 2, n. 3, p. 1331-1343, 23 fev. 2012. Integrated Publishing Association. <http://dx.doi.org/10.6088/ijes.00202030020>.

SANTOS, M. C. dos. **Avaliação da utilização de zeólita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral como material sorvente para remoção de poluentes.** Porto Alegre, 45 p., 2017. Monografia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SANTOS, Maria José Ferreira dos. Marcas de água e história do papel. **Cultura**, [S.L.], n. 33, p. 11-29, 1 dez. 2014. OpenEdition. <http://dx.doi.org/10.4000/cultura.2334>.

SANTOS, Vanessa Cristina Gonçalves dos *et al.* Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. **Química Nova**, [S.L.], v. 35, n. 8, p. 1606-1611, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000800021>.

SCHIRMER, Waldir Nagel *et al.* CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSA RESIDUAL DE FÁBRICA DE PAPEL-CARTÃO PARA APROVEITAMENTO ENERGÉTICO. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.1113-1132, 12 dez. 2017. Centro Universitario de Maringá. <http://dx.doi.org/10.17765/2176-9168.2017v10n4p1113-1132>.

SCHONS, Elenice. **Fenômenos Interfaciais – adsorção: conceitos e classificações.** UFG: Goiânia, 2014

SIMÃO, L. *et al.* Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives. **Cerâmica**, [s.l.], v. 64, n. 371, p. 443-453, set. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132018643712414>.

SIMÃO, L.; LÓH, N. J.; HOTZA, D.; PEREIRA, F. R.; LABRINCHA, J. A.; MONTEDO, O. R. K. Caracterização de Resíduos Sólidos do Setor de Papel e Celulose para Uso em Materiais Cimentícios. 6º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, 2015. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/279529425\\_CHARACTERIZACAO\\_DE\\_RESIDUOS\\_SO\\_LIDOS\\_DO\\_SETOR\\_DE\\_PAPEL\\_E\\_CELULOSE\\_PARA\\_USO\\_EM\\_MATERIAIS\\_CIMENTICIO\\_S](https://www.researchgate.net/publication/279529425_CHARACTERIZACAO_DE_RESIDUOS_SO_LIDOS_DO_SETOR_DE_PAPEL_E_CELULOSE_PARA_USO_EM_MATERIAIS_CIMENTICIO_S)>. Acesso em: 10 julho 2018.

SOUCY, Joel *et al.* Chemical Composition and Surface Properties of Paper Mill Sludge and their Impact on High Density Polyethylene (HDPE) Composites. **Journal Of Wood Chemistry And Technology**, [s.l.], v. 36, n. 2, p. 77-93, 27 out. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/02773813.2015.1057647>.

VENZON, J. S.; CHICATTO, J. A.; VEGINI, A. A.; TAVARES, L. B. B. Resíduos Sólidos Industriais e seu Potencial Para a Produção de Compósitos - Uma Revisão de Literatura. **Revista Eletrônica Educação Ambiental em Ação**, n. 62, ano XVI, Dezembro/2017-Fevereiro/2018.

YARAS, Ali; ARSLANOĞLU, Hasan. Valorization of Paper Mill Sludge as Adsorbent in Adsorption Process of Copper (II) Ion from Synthetic Solution: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Arabian Journal For Science And Engineering**, [S.L.], v. 43, n. 5, p. 2393-2402, 18 set. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13369-017-2817-3>.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DA DISSERTAÇÃO

ALAM, P.; AHMADE, K. Impact of solid waste on health and the environment. **International Journal of Sustainable Development and Green Economics**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 165-168, 2013.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA - IPEA. **Diagnóstico dos resíduos sólidos urbanos: Relatório de pesquisa**, Brasília, 2012. Disponível em: <[http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009\\_relatorio\\_residuos\\_solidos\\_urbanos.pdf](http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf)>. Acesso em: 02 maio 2019.

LUCAS, D.; BENATTI, C. T. **Utilização de Resíduos Industriais para a Produção de Artefatos Cimentícios e Argilosos Empregados na Construção Civil**. Portal de Revistas Científicas UniCesumar, v.1, n.3, 2008.

BRASIL. (2010). Lei n. 12.305 de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a lei n.9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providencias. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília DF.