



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS  
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**UTILIZAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA  
REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS  
EM EFLUENTE PETROQUÍMICO, ATRAVÉS DE UM  
SISTEMA DE FILTRAÇÃO COM PRESSÃO POSITIVA**

**JORGE AUGUSTO BERWANGER FILHO**

São Leopoldo, julho de 2014.



## FICHA CATALOGRÁFICA

B553u Berwanger Filho, Jorge Augusto  
Utilização de cinza de casca de arroz para remoção de hidrocarbonetos aromáticos em efluente petroquímico, através de um sistema de filtração com pressão positiva / Jorge Augusto Berwanger Filho – 2014.  
173 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São Leopoldo, RS, 2014.  
“Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes”

1. Engenharia Civil 2. Cinza de casca de arroz. 3. Efluente petroquímico. I. Título.

CDU 624

Catlogação na Fonte:

Mariana Dornelles Vargas – CRB 10/2145



**JORGE AUGUSTO BERWANGER FILHO**

**UTILIZAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA  
REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM  
EFLUENTE PETROQUÍMICO, ATRAVÉS DE UM SISTEMA  
DE FILTRAÇÃO COM PRESSÃO POSITIVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes  
**Co-Orientador:** Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo  
Miranda

**Banca examinadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Daniela M. Osório  
Prof<sup>ª</sup>. Dra. Luciana Paulo Gomes  
Prof<sup>ª</sup>. Dra. Feliciane A. Brehm

São Leopoldo, julho de 2014.



**JORGE AUGUSTO BERWANGER FILHO**

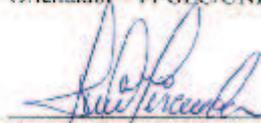
**UTILIZAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA  
REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM  
EFLUENTE PETROQUÍMICO, ATRAVÉS DE UM SISTEMA  
DE FILTRAÇÃO COM PRESSÃO POSITIVA.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos UNISINOS.

Aprovada em 18 de julho de 2014



Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes  
Orientador - PPGEC/UNISINOS



Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda  
Coorientador - PPGEC/UNISINOS



Prof.ª Dr.ª Luciana Paulo Gomes  
Coordenadora do PPGEC/UNISINOS

BANCA EXAMINADORA



Prof.ª Dr.ª Daniela Montanari Migliavacca  
Osório  
FEEVALE



Prof.ª Dr.ª Feliciane Ancrade Brehm  
PPGEC/UNISINOS



Prof.ª Dr.ª Luciana Paulo Gomes  
PPGEC/UNISINOS

Dedico todo o esforço à minha mãe Ieda, à minha  
irmã Cláudia, à minha sobrinha Fernanda e ao  
meu filho Gabriel!  
Amo vocês



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes pela sua amizade e orientação nesta etapa importante de minha vida;

Ao Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda, pela co-orientação e amizade;

À aluna do curso de engenharia ambiental, Emanuele Caroline Araujo dos Santos, pela dedicação incansável em auxiliar;

À laboratorista Alini Diehl Camacho por ajudar, sem medir esforços, nas atividades de laboratório;

Ao Amigo Rodrigo Erhart, pelas conversas, pela amizade e pelo auxílio na interpretação de resultados, mesmo estando na fase final da sua dissertação;

À Camila Etges, pelo carinho e compreensão na fase final do mestrado;

A todos que fazem parte do Núcleo de Caracterização de Materiais - NUCMAT, por contribuir de alguma forma;

Aos funcionários do Laboratório de Materiais de Construção Civil;

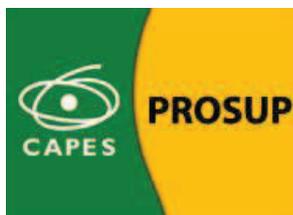
Aos professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS;

Aos colegas do mestrado pelo convívio e amizade;

Aos órgãos de fomento à pesquisa, CAPES/PROSUP, pela concessão da bolsa de estudos, e FAPERGS pelo apoio financeiro ao projeto PRONEM/2011 – FAPERGS - CICLO DA BIOMASSA CASCA DE ARROZ: APROVEITAMENTO ENERGÉTICO, VALORIZAÇÃO DE COPRODUTOS E REMEDIAÇÃO DE PASSIVOS AMBIENTAIS.



## FONTES DE FINANCIAMENTO DA PESQUISA





# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
1.1	JUSTIFICATIVA	17
1.2	OBJETIVOS	20
1.2.1	<i>Objetivo geral</i>	20
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i>	21
1.3	ESTRUTURA DA PESQUISA	21
1.4	DELIMITAÇÕES DO TRABALHO	22
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>23</b>
2.1	A CADEIA ORIZÍCOLA BRASILEIRA	23
2.2	CASCA DE ARROZ	25
2.2.1	<i>Potencial do uso da casca de arroz como biomassa</i>	27
2.2.2	<i>Queima da CA por reator tipo grelha</i>	28
2.2.3	<i>Queima da CA por reator tipo leito fluidizado</i>	29
2.3	CINZA DE CASCA DE ARROZ	30
2.3.1	<i>Variação do índice de amorfismo da CCA</i>	34
2.3.2	<i>Segregação da CCA</i>	35
2.3.3	<i>Potencialidade de uso da CCA</i>	35
2.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES	36
2.5	SORÇÃO	39
2.5.2	<i>Cinética da adsorção</i>	41
2.5.3	<i>Capacidade de adsorção</i>	41
2.5.4	<i>Adsorventes Convencionais</i>	42
2.5.5	<i>Adsorventes Alternativos</i>	44
2.6	HIDROCARBONETOS MONOAROMÁTICOS	45
2.6.1	<i>Benzeno</i>	46
2.6.1	<i>Tolueno</i>	48
3.1.1	<i>Etilbenzeno</i>	49
3.1.1	<i>Xilenos</i>	50
3.1.1	<i>Volatilização</i>	51
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>54</b>
4.1	VARIÁVEIS NO PROGRAMA EXPERIMENTAL	57
4.1.1	<i>Variáveis de controle</i>	57
4.1.2	<i>Variáveis fixas</i>	58
4.1.3	<i>Variáveis não controladas</i>	59
4.1.4	<i>Variável resposta</i>	59
4.2	SISTEMA DE FILTRAÇÃO COM PRESSÃO POSITIVA	59
4.3	ORIGEM DA CCA INDUSTRIAL	62
4.4	CARACTERÍSTICA DOS PROCESSOS DE QUEIMA DE CADA CINZA ESTUDADA	62
4.5	SEGREGAÇÃO DAS CINZAS	64
4.6	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	64
4.7	PERDA AO FOGO	65
4.8	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	65
4.9	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	65
4.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	66
4.11	CROMATOGRAFIA GASOSA	67
	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	69
4.12		69
4.13	PRÉ TESTES NO SISTEMA DE FILTRAÇÃO	70
4.13.1	<i>Pré teste I: Validação das cinzas</i>	70
4.13.2	<i>Pré teste I: Determinação da pressão de trabalho</i>	71
4.14	GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS GERADOS NO EXPERIMENTO	71

<b>5</b>	<b>APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>72</b>
5.1	PRÉ TESTES NO SISTEMA DE FILTRAÇÃO .....	72
5.1.1	<i>Pré teste I: Validação das cinzas.....</i>	<i>72</i>
5.1.2	<i>Pré teste II: Determinação da pressão de trabalho.....</i>	<i>74</i>
5.2	SEGREGAÇÃO .....	75
5.3	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA .....	76
5.4	ANÁLISE QUÍMICA .....	80
5.4.1	<i>Análise química qualitativa .....</i>	<i>80</i>
5.4.2	<i>Análise química quantitativa .....</i>	<i>81</i>
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	83
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	86
	CROMATOGRAFIA GASOSA .....	88
5.7	.....	88
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>99</b>
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>102</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>112</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>165</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Poder calorífico da Casca de Arroz. ....	28
Tabela 2 – Composição, em percentual, da CCA geradas em diferentes metodologias/processos de queima. ....	32
Tabela 3 – Superfície específica da CCA calcinadas em diferentes temperaturas expresso em m <sup>2</sup> /g. ....	32
Tabela 4 – Quantidade de cinza e sílica em diferentes materiais. ....	33
Tabela 5 – Características que distinguem a fisiossorção da quimiossorção. ....	40
Tabela 6 – Solubilidade dos BTEX em água. ....	45
Tabela 7 – Benzeno: Padrões e valores orientadores. ....	48
Tabela 8 – Tolueno: padrões e valores orientadores. ....	49
Tabela 9 – Etilbenzeno: padrões e valores orientadores. ....	50
Tabela 10 – Xilenos: Nomeclatura IUPAC e seus sinônimos. ....	50
Tabela 11 – Xileno: padrões e valores orientadores. ....	51
Tabela 12 – Parâmetros de Evaporação para Compostos Orgânicos a 25°C. ....	53
Tabela 13 – Identificação das análises de caracterização realizadas no procedimento experimental. ....	55
Tabela 14 – Número de ensaios praticados nas análises de caracterização. ....	56
Tabela 15 – Sistema de Tratamento: quantidades de material, variáveis e n.º de testes propostos para o programa experimental. ....	57
Tabela 16 – Concentração de BTEX para CCA I B a pressão de 4,5 kg.f/cm <sup>2</sup> . ....	74
Tabela 17 – Distribuição granulométrica das partículas. ....	79
Tabela 17 – Análise química qualitativa das amostras de CCA I B, CCA I S, CCA II B, CCA II B, CCA II S e CCA III. ....	80
Tabela 18 – Análise química quantitativa e perda ao fogo das amostras de CCA I B, CCA I S, CCA II B, CCA II B, CCA II S e CCA III. ....	81
Tabela 19 - Fases cristalinas e o seu respectivo padrão de difração, conforme programa computacional PANalytical X'Pert HighScore Plus, versão 3.0. ....	85
Tabela 21 – Valores de concentração, em µg/L, de BTEX para a CCA I B. ....	89
Tabela 22 – Valores de eficiência de remoção de BTEX para a CCA I B. ....	90
Tabela 23 – Valores de concentração, em µg/L, de BTEX para a CCA I S. ....	91
Tabela 24 – Valores de eficiência de remoção de BTEX para a CCA I S. ....	92
Tabela 25 – Valores de concentração, em µg/L, de BTEX para a CCA II B. ....	93
Tabela 26 – Valores de eficiência de remoção de BTEX para a CCA II B. ....	94
Tabela 27 – Valores de concentração, em µg/L, de BTEX para a CCA II S. ....	95
Tabela 28 – Valores de eficiência de remoção de BTEX para a CCA II S. ....	96

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de um reator de leito fluidizado utilizado na produção de carvão ativado .....	29
Figura 2 – Mudança de cor da CCA submetidas a temperaturas diferentes.....	33
Figura 3 – Influência da segregação da CCA.....	35
Figura 4 – Processos envolvidos na volatilização em um sistema aberto .....	52
Figura 5 – Fluxograma do Programa experimental.....	55
Figura 6 – Desenho esquemático do sistema de filtração positiva. Onde: I= entrada o efluente; II= Vaso de armazenamento de efluente sob pressão; III= local contendo a cinza; IV= saída do efluente após passar pelo sistema de filtração; V= Entrada de ar no Sistema de Filtração.....	60
Figura 7 – Desenho esquemático do sistema de filtração positiva – vista em corte.....	60
Figura 8 – Sistema de filtração positiva .....	61
Figura 9 – Fluxograma do processo de queima da CA por grelha.....	62
Figura 10 – Fluxograma do processo de queima da CA por leito fluidizado.....	63
Figura 11 – Filtro de tecido TNT utilizado no sistema de tratamento.....	72
Figura 12 – CCA disposta no sistema.....	73
Figura 13 – Coloração da água deionizada após passagem na CCA III, demonstrando a inviabilidade técnica, para o sistema adotado, de uso.....	73
Figura 14 – CCA I B e CCA I S.....	75
Figura 15 – CCA II B e CCA II S.....	75
Figura 16 – CCA III .....	76
Figura 17 – Distribuição granulométrica da CCA I B.....	77
Figura 18 – Distribuição granulométrica da CCA I S.....	77
Figura 19 – Distribuição granulométrica da CCA II B.....	78
Figura 20 – Distribuição granulométrica da CCA II S.....	78
Figura 21 – Distribuição granulométrica da CCA III.....	79
Figura 23 – Difratoograma para CCA I B.....	83
Figura 24 – Difratoograma para CCA I S.....	83
Figura 25 – Difratoograma para CCA II B.....	84
Figura 26 – Difratoograma para CCA II S.....	84
Figura 27 – Difratoograma para CCA III.....	85
Figura 28 – Micrografia CCA I B (aumento de 80, 400 e 1000 vezes).....	86
Figura 29 – Micrografia CCA I S (aumento de 80, 400 e 1000 vezes).....	87
Figura 30 – Micrografia CCA II B (aumento de 80, 400 e 1000 vezes).....	87
Figura 31 – Micrografia CCA II S (aumento de 80, 400 e 1000 vezes).....	87
Figura 32 – Micrografia CCA III (aumento de 80, 400 e 1000 vezes).....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;  
CA - Casca de Arroz;  
CCA - Cinza de Casca de Arroz;  
BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e os Xilenos;  
CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente  
MS – Ministério da Saúde  
FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler;  
PIB - Produto Interno Bruto;  
SNA - Sociedade Nacional de Agricultura;  
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
IRI - International Rice Research Institute;  
PE - pegada ecológica  
CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono  
ACV - Análise de Ciclo de Vida  
CENBIO - Centro Nacional de Referência em Biomassa  
ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica  
INFOENER - Sistema de Informações Energéticas  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
EPA - Environmental Protection Agency;  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – Benzeno  
CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental  
v/v = fração volúmica ou fração em volume;  
IARC - International Agency for Research on Cancer  
C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> – Tolueno  
NLM - National Library of Medicine EUA  
C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> – Etilbenzeno  
ABAS - Associação Brasileira de Água Subterrânea  
EC - Efluente Contaminado  
CCA1 – Cinza de Casca de Arroz Industrial  
CCA2 – Cinza de Casca de Arroz gerada em laboratório  
UNISINOS – Universidade do Vale do Rio dos Sinos  
pH – potencial hidrogeniônico  
RPM – Rotações por minuto;  
CG – Cromatografia gasosa  
FID - Flame Ionization detector  
MS - mass spectrometry  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
FRX – Fluorescência de Raios x  
DRX – Difração de Raios x

## RESUMO

BERWANGER FILHO, J. A. Utilização de cinza de casca de arroz para remoção de hidrocarbonetos aromáticos em efluente petroquímico, através de um sistema de filtração com pressão positiva. São Leopoldo, 2014. 173. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2014

A contaminação das águas por hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) causam impactos ambientais negativos. Efluentes industriais petroquímicos, gerados a partir dos processos de extração do petróleo contém tais poluentes prejudiciais à saúde. Processos de adsorção são amplamente utilizados na remoção de BTEX em efluentes contaminados, sendo o carvão ativado o adsorvente mais popular. Todavia o processo de obtenção do carvão ativado é complexo e potencialmente poluidor. Pesquisas envolvendo a utilização da Cinza de Casca de Arroz (CCA) como material adsorvente vêm sendo realizadas, no entanto a sua eficiência está diretamente relacionada às condições de queima (tipo de reator utilizado, magnitude e tempo de exposição), bem como o tipo do poluente, a sua solubilidade, o pH e a concentração do mesmo. A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Caracterização de Materiais da UNISINOS, sendo utilizados um sistema de filtração positiva de bancada, a uma pressão de 4,5 kg.f/m<sup>2</sup>, e três tipos de CCA, provenientes de dois processos distintos de geração de cinza, sendo duas obtidas através de reator do tipo grelha e outro por reator do tipo leito fluidizado, como meio filtrante. As CCAs foram caracterizadas através dos ensaios de Fluorescência de Raios X, Distribuição Granulométrica, Perda ao Fogo, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, e a eficiência de remoção dos poluentes (BTEX), verificadas através da análise direta dos resultados obtidos por Cromatografia Gasosa com detecção por Chama de Ionização. Para cada ensaio foi utilizado uma massa de 45g de CCA como adsorvente alternativo e 1 L de efluente industrial petroquímico. De acordo com os resultados obtidos, as CCA demonstraram ser um bom adsorvente para remoção de BTEX em efluente petroquímico com baixas concentrações (µg/L) destes contaminantes, chegando a resultados de eficiência superiores a 98%. Entretanto não foi possível verificar uma tendência nos resultados de eficiência provavelmente em função da faixa de concentração de BTEX contida no efluente (µg/L), das perdas por volatilização, pelo empacotamento das cinzas na coluna do sistema de tratamento e por se tratar de um efluente real.

Palavras-chave: cinza de casca de arroz; efluente petroquímico; btex; adsorção.

## ABSTRACT

BERWANGER FILHO, J. A. **Rice husk ash for the removal of aromatic hydrocarbons (BTEX) in the petrochemical wastewater through a filtration system with positive pressure.** São Leopoldo, 2014. 173. Dissertação (Master Degree in Civil Engineering) – Postgraduate Civil Engineering Program, Unisinos, São Leopoldo.2014

The contamination of water by aromatic hydrocarbons (BTEX) causes negative environmental impacts. Petrochemical industrial wastewater generated from the processes of extracting oil contains such harmful pollutants to our health. Adsorption processes are widely used in the removal of BTEX in contaminated effluent, being the most popular activated carbon adsorbent. However the process of obtaining the activated carbon is complex and is potentially polluting. Researches involving the use of rice husk ash (RHA) as an adsorbent materials have been undertaken, however its effectiveness is directly related to the burning conditions (type of the reactor used, magnitude and the duration of exposure), as well as the type of pollutant, its solubility, pH and the concentration thereof. The research was conducted at the Laboratory of Materials Characterization in UNISINOS, a system of positive filtration bench was being used at a pressure of 4.5 kg.f/m<sup>2</sup>, and three types of RHA from two distinct processes of generation of ashes, two achieved through the reactor grid-like and other by fluidized bed type reactor as a filtering medium. The RHAs were characterized through the trials of X-Ray Fluorescence, Grain Size Distribution, Fire Loss, X-ray diffraction, microscopy scanning electron, and the removal efficiency of pollutants (BTEX) verified by direct analysis of the results obtained by chromatography gas with detection by Flame Ionization. For each assay a mass of 45g as an alternative RHA adsorbent and 1 L of petrochemical industrial wastewater was used. According to the results, the RHA proved to be a good adsorbent for the removal of BTEX in petrochemical effluents with low concentrations (mg / l) of these contaminants resulting from reaching higher than 98% efficiency, however it was not possible to observe a trend in efficiency results probably due to the concentration range of BTEX contained in the effluent (mg/L), the losses by volatilization, by packing the ashes in the treatment system and column because it is a real effluent.

keywords: rice husk ash; petrochemical wastewater; btex; adsorption.

# 1 INTRODUÇÃO

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA, o Brasil é o nono produtor mundial de arroz e o maior produtor de arroz fora da Ásia. A safra brasileira de 2011/2012 gerou 13,208 milhões de toneladas, distribuída majoritariamente nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso (Mapa, 2013a, b).

A melhor forma de armazenamento do grão ocorre em casca, desta forma o descascamento é realizado apenas na etapa de beneficiamento do grão. A Casca de Arroz (CA) representa em média 23% do total de arroz colhido (FERNANDES, 2006) e, devido ao alto teor de sílica e baixos teores nutritivos se torna imprópria para o consumo animal (ALMEIDA, 2010).

Considerando a produção para a safra 2011/2012 pode-se prever uma potencial produção de 3,08 milhões de toneladas de casca de arroz anualmente. A CA é considerada um resíduo de baixa biodegradabilidade, ficando inalterada por longos períodos de tempo (ALMEIDA, 2010).

Um dos principais problemas ambientais decorrentes do gerenciamento dos resíduos resultantes do beneficiamento de arroz ocorre na etapa da destinação adequada, sendo muitas vezes descartados às margens de estradas, em solo agrícola e próximo a corpos de água. Este problema é comumente verificado na etapa do transporte, em que, devido principalmente ao alto custo e ao baixo empacotamento (devido as diferentes formas e tamanhos das partículas de CCA) dos resíduos, não são tratados de forma correta.

Atualmente empresas vêm utilizando a CA, em substituição à lenha, na geração de energia. Esta utilização é positiva, pois ocorre a cogeração de energia a partir de uma biomassa proveniente de um resíduo agroindustrial, de baixo custo e com redução significativa de volume (cerca de 83%).

Contudo, este processo de geração de energia gera a Cinza de Casca de Arroz (CCA), a qual não sendo utilizada resultará em um grande volume de resíduo sólido a ser gerenciado, na perda de energia e no aumento da poluição ambiental, de forma que é de grande relevância a pesquisa no tema de aproveitamento de resíduos agroindustriais, em especial da CCA (LIU et al., 2011).

A CCA é composta essencialmente por sílica e carbono (ALI et al, 2011). Os elevados teores de sílica a tornam um resíduo atraente. A variação do teor de sílica na amostra

da cinza, bem como as características estruturais e mineralógicas, sofrem alterações durante o processo de queima da CA. Desta forma, controles relacionados ao método de queima, temperatura de operação e permanência no forno são fundamentais para obtenção de CCA de interesse tecnológico e econômico.

As CCAs com coloração escura apresentam índices de carbono residual e impurezas maiores que as com coloração acinzentada e esbranquiçada, sendo o escurecimento um indicativo da ocorrência de uma queima incompleta (XU et al., 2012).

Devido à alta geração deste resíduo no Brasil e no mundo, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas quanto ao aproveitamento da CCA, por exemplo, na fabricação de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados, materiais refratários, cimento Portland, agregados em refratários e refratários silicosos ácidos (DELLA, 2001), potencial redutor da plasticidade do solo quando adicionado ao cimento (BASHA et al., 2005), carga em matriz de polipropileno (ALFARO, 2010), adição pozolânica em concreto (KRUG, 2011).

Um dos enfoques dado por muitos pesquisadores ocorre em relação ao seu uso como material sorvente alternativo, tendo em vista: (a) seus altos teores de sílica; (b) elevada área superficial; (c) presença do estado amorfo; (d) apresentar baixo custo; (e) estar em abundância; (f) a necessidade de se reduzir o uso de adsorventes convencionais, devido aos impactos ambientais negativos gerados principalmente durante a sua produção; (g) a obrigatoriedade do tratamento de efluentes com potencial de poluição/contaminação entre outros.

A CCA vem sendo utilizada, por exemplo, como material sorvente alternativo, na remoção de íons de metais pesados (cromo hexavalente) (KIELING; MORAES; BREHM, 2009), na remoção de corantes têxteis (CARDOSO, 2012); na purificação de biodiesel proveniente de óleo de fritura (MANIQUE et al., 2011) e no tratamento de água contaminada por petróleo ou diesel (VLAEV et al., 2011).

Os hidrocarbonetos aromáticos, em especial o Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e os Xilenos (BTEX), são considerados poluentes orgânicos de grande relevância ambiental, apresentando efeitos toxicológicos, carcinogênicos e mutagênicos para seres humanos e animais.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, através da Resolução n.º 430 (BRASIL, 2011), publicou padrões de lançamento para BTEX contidos em efluentes (até

a data da publicação desta resolução não existia padrão de referência nacional para lançamento em corpos hídricos). Desta forma esta pesquisa propõe a seguinte hipótese:

*A CCA, quando utilizada como material sorvente, apresenta potencialidade para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em efluentes industriais (petroquímicos), através da utilização de um sistema de filtração com pressão positiva?*

## **1.1 JUSTIFICATIVA**

A legislação brasileira está sendo alterada continuamente e, geralmente, ficando mais restritiva, uma vez que a busca pela qualidade de vida e a sustentabilidade são axiomas da atualidade. No Brasil, os padrões para qualidade da água estão dispostos na Portaria n.º 2.914 (MS, 2011), que substituiu a Portaria n.º 518 (MS, 2004), enquanto os padrões para lançamento de efluentes em corpos hídricos estão dispostos na Resolução n.º 430 (CONAMA, 2011), que complementa e altera a Resolução n.º 357 (CONAMA, 2005), e ainda a Resolução n.º 420 (CONAMA, 2009), cujo objetivo é apresentar os critérios e os valores orientadores de qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas.

Com base nos requisitos legais apresentados, cabe ressaltar, como mudança significativa para o controle da poluição e preservação ambiental (e de relevância para esta pesquisa), o surgimento de padrões de lançamento de efluentes para os compostos BTEX, pois até a publicação da Resolução n.º 430 (CONAMA, 2011), apenas valores orientadores de qualidade existiam para estas substâncias com periculosidade comprovadas para os seres humanos e animais. Desta maneira, depois desta alteração no regramento legal, qualquer fonte de poluição deve, obrigatoriamente, deve atender aos novos padrões e restrições para lançamentos de efluentes em corpos receptores.

No estado do Rio Grande do Sul existe a Resolução n.º 128 (CONSEMA, 2006), referente aos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, bem como a Resolução n.º 129 (CONSEMA, 2006), referente aos critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes lançados em águas superficiais.

Sistemas de tratamento de efluentes ineficientes, cuja capacidade de tratabilidade não atende os valores legais máximos para o seu lançamento em corpos hídricos e as contaminações ambientais (junto aos reservatórios, tanques de armazenamento, vazamentos durante o transporte), ambos com a presença de hidrocarbonetos aromáticos, além de causarem grandes impactos ambientais negativos, são potenciais causadores de doenças aos seres humanos e animais.

Dentre os hidrocarbonetos aromáticos, destacam-se principalmente o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e xileno (BTEX), os hidrocarbonetos alifáticos e os hidrocarbonetos totais do petróleo. Os danos desses contaminantes na natureza podem ocorrer desde a inutilização do ponto de captação de água, a destruição da flora e fauna, a inutilização de lavouras, a redução de microorganismos no solo e até mesmo o risco de explosão, devido à volatilidade do produto (RESCHKE, 2012).

Uma das técnicas mais utilizadas para o tratamento de efluentes contaminados por BTEX ocorre através de sistema de filtração, por mecanismo de sorção, sendo o principal adsorvente o carvão ativado.

O carvão ativado, em pó ou granulado, é o adsorvente mais utilizado em função da sua excelente capacidade de adsorver moléculas orgânicas. Todavia o processo de obtenção de carvão ativado é um processo relativamente complexo, com potencial risco – quando não controlado – para o lançamento de emissões atmosféricas, com geração de resíduos sólidos perigosos e efluentes tóxicos.

Ao mesmo tempo é esperado que o consumo de carvão ativado cresça cada vez mais devido à demanda por água potável e industrial, causado pelo crescimento populacional e a melhoria do padrão de qualidade de vida.

Neste sentido, é de significativa importância a busca por materiais sorventes alternativos, de baixo custo e com consequências menos agressivas ao meio ambiente, para auxiliar no processo de tratamento de efluente e das águas.

A CCA representa em torno de 22% da Casca de Arroz (CA) (XU et al., 2012), considerando que 100% foi utilizada como fonte de energia, a geração de CCA na safra de 2011/2012 pode ser estimada em aproximadamente 668 mil toneladas, confirmando a abundância deste material.

Pouey (2006) descreve que a sílica é o maior constituinte da CCA, variando entre 72,1 a 94,7%, sendo estas variações, principalmente, relacionadas com a quantidade de carbono residual provenientes da queima incompleta da CCA. Da mesma forma, a presença e o teor constituintes no estado amorfo, a porosidade e a presença de impurezas existentes na CCA sofrem modificações de acordo com as condições de queima (tanto pelo tipo de queima quanto pela magnitude e pelo tempo de exposição).

Pesquisas envolvendo a utilização de CCA como adsorvente estão sendo publicadas nos últimos anos com maior frequência e seus resultados vêm se mostrando

atraentes e satisfatórios devido às características físicas, químicas e mineralógicas que a CCA apresenta.

Contudo, além das características do adsorvente, o funcionamento de um bom sistema de filtração, formado por materiais naturais ou sintéticos, consiste em equacionar/garantir, concomitantemente, o fluxo e a retenção do material desejado, evitando-se a colmatação (TATTO, 2010).

O fenômeno da colmatação é um processo físico que tem como consequência a diminuição da permeabilidade ao longo do tempo. Esta pode ser caracterizada como a obstrução dos vazios (poros), causada pela saturação do adsorvente (quantidade de soluto na superfície do adsorvente) e pelo depósito de material em suspensão na superfície ou no meio poroso do meio filtrante (PROVENCINI, 2005; TATTO, 2010).

Quanto ao uso da CCA, a colmatação também pode ocorrer quando os vazios existentes entre os grãos de CCA são preenchidos pelos próprios grãos de menor granulometria devido a sua distribuição granulométrica.

Giacobbo (2010) destaca que diversos mecanismos foram criados para auxiliar no controle da colmatação, entre eles: disposição do sistema de aeração, retrolavagens, interrupção da filtração, pressão de operação, vazão de operação e injeção de ar na corrente de operação.

Desta forma, para se evitar a ocorrência da colmatação e, por consequência, a diminuição da permeabilidade, será adotado um sistema de filtração com pressão positiva (injeção de ar), bem como verificação da influência da segregação da cinza no processo de adsorção.

Portanto, o interesse no desenvolvimento desta pesquisa pode ser justificado pela situação atual, no que tange ações sustentáveis; pelo incentivo a segregação de resíduos e à utilização da biomassa como combustível; pela disponibilidade e baixo custo deste material; pelas características que a CCA apresenta, quando obtida através de um processo de queima controlada; pela diminuição das emissões atmosféricas e da quantidade de efluentes tóxicos gerados nos processos convencionais de obtenção do carvão ativado; e pela diminuição do risco causado por contaminações com derivados de petróleo (agentes tóxicos e perigosos) que impactam negativamente a qualidade dos solos, das águas e os ecossistemas ali presentes.

O incentivo ao uso da CCA implica diretamente, na utilização da casca de arroz – como biomassa – na geração de energia, expressando também um ganho ambiental pela

utilização de um resíduo, pela maximização da vida útil de aterros industriais e pelo melhor aproveitamento do potencial de queima da biomassa, uma vez que melhoramentos nos processos e operações de queima influenciam na potencialidade do uso da CCA gerada.

Esta pesquisa também contribuirá com dados, objetivando a redução da Pegada Ecológica (PE), pois os mesmos poderão auxiliar na futura Análise de Ciclo de Vida (ACV) do ciclo da casca de arroz, uma vez que a ACV envolve os elementos de todas as etapas, desde a extração da matéria prima até o descarte (ou tratamento) da vida útil de um produto, passando, obrigatoriamente pelas etapas de geração de energia que sustentam o processo, a produção, as emissões, o transporte, a utilização e a manutenção do produto, de forma, ao final da análise, poder comparar, de acordo com os dados de entrada, os critérios ambientais. Este é um dos objetivos do projeto de pesquisa em que esta dissertação de mestrado está inserida – PRONEM/2011 – FAPERGS - **CICLO DA BIOMASSA CASCA DE ARROZ: APROVEITAMENTO ENERGÉTICO, VALORIZAÇÃO DE COPRODUTOS E REMEDIAÇÃO DE PASSIVOS AMBIENTAIS.**

Menciona-se também, que no estado do Rio Grande do Sul, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM) publicou a Diretriz Técnica n.º 002/2011-DIRTEC, na qual dispõe sobre gerenciamento da CA e da CCA, sendo alternativa válida a proposta da utilização das mesmas como carga e/ou matérias primas em outros processos industriais e novas tecnologias.

Não obstante, cabe ressaltar que a CCA não pretende substituir na íntegra o carvão ativado, mas corroborar com alternativas de adsorventes de baixo custo, no sentido de mitigar os impactos ambientais negativos causados pela disposição inadequada de resíduos e efluentes, de forma que este estudo será uma contribuição para um setor de significativa importância no Brasil e, principalmente, no estado do Rio Grande do Sul, salientando-se que a metodologia de estudo foi estabelecida com base na pesquisa em referencial teórico existente.

## **1.2 OBJETIVOS**

Nos itens a seguir serão apresentados os objetivos desta dissertação de mestrado.

### **1.2.1 Objetivo geral**

Avaliar a eficiência de remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) de um efluente petroquímico, através da utilização de cinza de casca de arroz, como material sorvente, por um sistema de filtração com pressão positiva.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Determinar qual a melhor cinza de casca de arroz, geradas em diferentes condições de queima, visando a adsorção de BTEX;
- Avaliar a eficiência de adsorção de BTEX em diferentes cinzas de casca de arroz;
- Avaliar o comportamento adsorptivo de BTEX em cinzas de casca de arroz, utilizando um efluente industrial bruto de processo petroquímico;
- Identificar a influência da segregação (peneiramento) na capacidade de adsorção de BTEX.

### **1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA**

O trabalho está estruturado em cinco capítulos, distribuídos da seguinte maneira:

Capítulo 1: Introdutório, abordando a justificativa e os objetivos da pesquisa;

Capítulo 2: Aborda o referencial teórico básico sobre a cadeia orizícola, a geração dos resíduos inerentes ao processo (CA e CCA) e as suas características, produção de energia através do uso de biomassa, hidrocarbonetos aromáticos e mecanismos de sorção.

Em relação aos hidrocarbonetos aromáticos será enfatizado o Benzeno, o Tolueno, o Etilbenzeno, e os Xilenos (p-Xileno, m-Xileno e o o-Xileno), abordando as características, os efeitos toxicológicos e os padrões existentes para qualidade e lançamento de efluentes de cada um.

Já quanto aos mecanismos de sorção serão abordados, em específico, referencial sobre sorção, adsorção, adsorventes convencionais e adsorventes alternativos.

Capítulo 3: Contém a descrição da metodologia adotada e variáveis da pesquisa. A metodologia proposta está basicamente dividida em quatro etapas: (I) obtenção e caracterização da cinza de casca de arroz proveniente do uso como biomassa em dois processos industriais distintos; (II) segregação, quando possível, para retirada de impurezas grosseiras e caracterização de todas as cinzas de casca de arroz; (III) realização da quantificação de BTEX do efluente Industrial bruto (petroquímico) contaminado por hidrocarbonetos e (IV) passagem do efluente pelo sistema de filtração com posterior análise da eficiência de remoção para BTEX.

Capítulo 4: Serão apresentados os principais resultados relativos ao procedimento experimental executado.

Capítulo 5: Serão apresentadas as conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

#### **1.4 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO**

Os resultados obtidos na presente pesquisa limitam-se de acordo com as considerações a seguir:

- A CCA é proveniente de três empresas que utilizaram o potencial energético da casca de arroz, desta forma o processo de queima da casca não foi realizado objetivando o aproveitamento e, provavelmente, gerou interferências não controladas. No entanto, uma das intenções da pesquisa é verificar o real potencial da CCA gerada pela indústria;

- Uma das empresas forneceu a cinza de casca de arroz processada (moída e ensacada, uma vez que este empreendimento vende a CCA gerada). Contudo, mesmo sendo um provável impedimento ao seu uso, devido a baixa granulometria e as limitações do sistema de filtração utilizado, ela foi avaliada pois se trata de uma CCA gerada a partir de reator por leito fluidizado;

- Para que a CCA apresente características para o uso, a faixa de temperatura de queima e o tipo de queima devem ser controlados. Pode-se inferir ainda que a CCA que teve uma queima controlada, diga-se, uniformidade no gradiente de temperatura de queima para todo volume de casca presente no reator, teve um melhor aproveitamento do poder de queima do material (casca de arroz), uma vez que a biomassa teve a sua maximização de uso.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo será apresentado o referencial teórico que tange o tema desta pesquisa, em verificar a possibilidade do uso de cinza de casca de arroz como material sorvente em efluentes contaminados por hidrocarbonetos aromáticos, em especial, ao benzeno, ao tolueno, ao etilbenzeno e aos xilenos, comumente conhecidos como BTEX.

### **2.1 A CADEIA ORIZÍCOLA BRASILEIRA**

Um dos cereais mais cultivados e consumidos em todos os continentes é o arroz. Cerca de 150 milhões de hectares de arroz são cultivados anualmente no mundo, produzindo em torno de 590 milhões de toneladas, sendo que mais de 75% desta produção é cultivada através do sistema de cultivo de arroz irrigado (EMBRAPA, 2005).

O Brasil tem uma produção anual média de 12,6 milhões de toneladas por safra, sendo esta distribuída entre os estados do Rio Grande do Sul (RS), Santa Catarina (SC) e Mato Grosso (MT) (MAPA, 2013a).

O cultivo de arroz irrigado, praticado na região Sul do Brasil, contribui com aproximadamente 54% da produção nacional, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor brasileiro, seguido do estado de Santa Catarina, com o plantio por meio do sistema pré-germinado (MAPA, 2013a).

O sistema de cultivo de arroz irrigado é realizado geralmente através do cultivo tradicional que, de maneira geral, envolve os preparos primários e secundários do solo, a semeadura a lanço ou em linha e o estabelecimento de lâmina de água sobre o solo, 20 a 35 dias após a emergência das plântulas, sendo as atividades de preparo do solo, em geral, ocorrendo verão/outono anterior à semeadura da lavoura (COBERTI, 2010).

O volume de água necessário para o estabelecimento da lâmina de água está vinculado àquele necessário para que as plantas cresçam e transpirem, porém existe um volume adicional inserido correspondente à evaporação, a infiltração, por fluxos laterais e transbordamento pelas taipas (EMBRAPA, 2013).

Portanto, o volume de água necessário depende, principalmente, das condições climáticas (evaporação), dos atributos físicos do solo (infiltração), do manejo da cultura e do ciclo da espécie cultivada (evapotranspiração), sendo influenciado pelas dimensões e revestimento dos canais e a localização da fonte de abastecimento (EMBRAPA, 2013).

No Rio Grande do Sul, os valores estimados para evapotranspiração em lavouras de arroz irrigado são entre 6,7 e 7,7 mm/dia, sendo o valor maior normalmente aplicado às regiões de campanha e fronteira oeste e menor na região sul (EMBRAPA, 2013).

Considerando o valor médio de evapotranspiração de 7,2 mm/dia e um período médio de irrigação de 85 dias, para um cultivar de ciclo médio, seriam necessários 6.120 m<sup>3</sup>/ha para atender a demanda de evaporação. Enquanto que para as perdas são considerados de forma conjunta valores entre 2 a 6 mm/dia, podendo chegar a 20 mm/dia em condições desfavoráveis (EMBRAPA, 2013).

Segundo o MAPA (2013b), no Brasil, a agricultura irrigada é responsável por apenas 7% de toda área plantada, entretanto possui alta significância, uma vez que esta é responsável por 1/5 da produção agrícola e proporciona arrecadação acima de 2/5 do total de venda da produção.

Por outro lado, a produção de arroz irrigado acarreta alguns aspectos principais geradores de impactos ambientais negativos, como por exemplo: a deformação da estrutura do solo; a contaminação dos solos pelo uso, muitas vezes, indiscriminado de agroquímicos; o intenso uso dos recursos hídricos, causando frequentemente deslocamentos de cursos de água e o assoreamento de corpos hídricos; o arraste de agroquímicos e fertilizantes para o lençol freático e cursos de água próximos ao local de plantio alterando a qualidade das águas; e a migração de espécies de animais que habitavam o local.

Tendo em vista que os impactos ambientais negativos, na maioria das vezes, podem apenas ser minimizados, porém não eliminados, devido à inerência da atividade e à falta atual de uma solução técnica/econômica viável, a redução da pegada ecológica pode (e deve) ser realizada, por exemplo, através da utilização dos resíduos gerados no beneficiamento desse grão (CA e CCA) como co-produtos com alto valor agregado ambiental, tecnológico e também econômico.

De acordo com Dexheimer (2012), a pegada ecológica (PE) é um indicador que mede os impactos das atividades humanas em quantidades de áreas de terra, água e energia utilizadas para sustentar uma população de uma determinada região, podendo este impacto ser medido pela área hipotética que seria necessária para absorção do CO<sub>2</sub> emitido na atividade e\ou cadeia produtiva.

A PE é um instrumento de avaliação de impactos antrópicos que mede os fluxos de matéria e energia que entram e saem de um sistema, em outras palavras, ela mede a capacidade de carga e, desta forma, considerada como um indicador de sustentabilidade.

São fatores significativos que estimulam o resultado deste indicador, por exemplo, as matérias primas, a forma de alimentação do sistema produtivo, os consumos relativos ao processo, o transporte, a geração e a destinação final de resíduos.

Portanto, o uso de CCA gerada a partir de um processo controlado, em que as cinzas possam ser utilizadas em local próximo, por exemplo, em um distrito industrial que contenha uma empresa de armazenamento/refino de petróleo (geração de efluente contaminado por BTEX) e outra de beneficiamento de arroz parboilizado ou mesmo uma termoelétrica que utiliza CA como fonte de energia, podem, através da aplicação de uma simbiose industrial, contribuir com a redução da PE.

## **2.2 CASCA DE ARROZ**

O Brasil é um dos maiores produtores de arroz do mundo e o maior da América Latina. A produção de arroz para a safra de 2011/2012 foi de 13,208 milhões de toneladas (MAPA, 2013c).

Em média, do total de arroz colhido, em torno de 20 (MARTÍNEZ et al., 2011) a 23% (FERNANDES, 2006) da massa total do grão corresponde à Casca de Arroz (CA). Desta forma, considerando a safra de 2011/2012, a geração de CA, no Brasil, foi em torno de 3,037 milhões de toneladas.

A CA possui caráter altamente abrasivo, baixo valor nutritivo, alta resistência a degradação, baixa densidade e alto teor de cinzas (SOUZA et al., 2000 apud FERNANDES, 2006. p. 4).

Devido aos baixos teores nutritivos e ao alto teor de sílica a CA se torna imprópria para o consumo animal, não podendo ser utilizada em rações (ALMEIDA, 2010). Quando não utilizada como biomassa, uma pequena parte é utilizada como cama de aviário (MARTÍNEZ et al., 2011).

Possui densidade de empacotamento de 122 kg/m<sup>3</sup> e apresenta dimensão típica de 8-10 mm de comprimento, 2-3mm de largura e 0,2 mm espessura (FANG et al., 2004).

A composição química da casca de arroz, embora variando de acordo com a espécie, solo, fatores climáticos e até mesmo pelo uso de produtos químicos (agroquímicos e

fertilizantes) utilizados no processo, apresenta composição média de 54% de celulose e hemicelulose, 26% de lignina e 20% de sílica em base anidra (CORDEIRO, G., 2006), sendo o teor de sílica elevado na face externa, menor na parte interna e quase nulo no interior da casca (JAUBERTHIE et al. 2000 apud MARTINEZ et al., 2011).

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante na natureza. Consiste num polímero formado por unidades de glicose, através de ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio (ALMEIDA, 2010).

A hemicelulose compreende os polissacarídeos não celulósicos presentes na biomassa, que envolve as fibras de celulose, sendo, geralmente, polímeros constituídos por polissacarídeos de cinco átomos de carbono (pentoses), enquanto a lignina é um polímero amorfo e heterogêneo que envolve os polissacarídeos da madeira (ALMEIDA, 2010).

A casca de arroz é um resíduo de lenta biodegradação (ALMEIDA, 2010), tornando-a inalterada por longos períodos de tempo. Devido ao seu volume, ocupa grandes espaços em aterros sanitários (CORDEIRO, L., 2009), levando, deste modo, à diminuição da vida útil do aterro.

Um dos problemas relacionados à destinação da CA está em função do alto custo do transporte, principalmente devido ao baixo empacotamento, de forma que em muitos casos, principalmente por empresas de pequeno e médio porte, a CA ainda hoje é depositada de forma irregular nas margens de estradas, em solo agrícola, próximo a corpos de água, aumentando o potencial de poluição causado por este resíduo.

Atualmente a CA pode ser considerada uma matéria prima (co-produto), através da sua utilização como biomassa, gerando um ganho econômico tanto para as empresas que a utilizam como combustível, uma vez que deixam de utilizar outros combustíveis com maior custo e passam a utilizá-la, por um preço quase nulo, quanto para a empresa geradora, uma vez que diminuem o gasto com a destinação final de resíduos ou evitam descartá-las de forma inadequada.

Cordeiro, G., (2006) descreve que as grandes consumidoras da CA eram as empresas beneficiadoras do grão, na etapa produtiva de secagem e parboilização, em substituição à lenha (usada normalmente como combustível). Todavia este cenário está atualmente sendo alterado no Rio Grande do Sul, principalmente em função da utilização de CA como combustível em usinas termoeletricas.

### **2.2.1 Potencial do uso da casca de arroz como biomassa**

A energia obtida a partir do aproveitamento de resíduos industriais é uma das fontes para produção de energia com maior potencial no futuro, além de possibilitar a redução da dependência atual pelo combustível fóssil (PECORA et al., 2012).

Segundo o Centro Nacional de Referência em Biomassa – CENBIO (2013), biomassa caracteriza-se como qualquer matéria orgânica - de origem florestal, agrícola e de rejeitos urbanos e industriais - que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica.

O aproveitamento da biomassa pode ser feito através da combustão direta (com ou sem processos de secagem, classificação, corte), de processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação) ou de processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação) (ANEEL, 2013b).

O Banco de Informações de Geração da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL (2013c) informa que o Brasil possui investimentos para combustíveis de biomassa das seguintes classes: carvão vegetal, resíduos de madeira, bagaço de cana de açúcar, casca de arroz, licor negro, biogás, capim elefante e óleo de palmiste.

Em consulta a ANEEL (2013c) realizada em janeiro de 2013, verificou-se nove empreendimentos registrados e em operação no Brasil, que utilizam casca de arroz para obtenção de energia elétrica, sendo gerados uma potência total de 36.433 kW.

Entretanto o número de empreendimentos que utilizam biomassa de casca de arroz é muito maior, pois os registros da ANEEL compreendem apenas os que a transformam em energia elétrica, não constando nesta contagem os empreendimentos que utilizam biomassa na geração de energia térmica e mecânica.

Do ponto de vista ambiental, a utilização da casca em processos de cogeração de energia é uma boa opção, uma vez que é uma biomassa proveniente de um resíduo agroindustrial (DELLA, 2005), com poder calorífico entre 12-18 MJ/kg, conforme a Tabela 1. Além disso, ao ser queimada, a CCA terá significativa redução de volume e potencial de uso aumentado (CORDEIRO, L., 2009).

**Tabela 1 – Poder calorífico da Casca de Arroz.**

<b>Poder Calorífico da Casca de Arroz</b>	
<b>Autor</b>	<b>Valor (MJ/kg)</b>
Xu et al. (2012)	12,6
Cordeiro, G. (2006)	15
Karmakar et al. (2013)	12 a 18

Para efeitos comparativos, em relação ao poder calorífico, o Sistema de Informações Energéticas – INFOENER (2013a, b), descreve que a lenha apresenta poder calorífico inferior médio de 17,57 MJ/kg e o carvão vegetal 30,8 MJ/kg.

O potencial máximo energético da CA no Brasil é em torno de  $39,624 \times 10^6$  GJ (admitindo: poder calorífico de 15 MJ/kg; safra brasileira de arroz 2011/2012 de 13,208 milhões de t; CA=20%).

Desta forma, fica evidente que a casca de arroz é uma alternativa viável para obtenção de energia, pois possui disponibilidade e custo baixo, além de que o seu uso como biomassa acarreta na redução do volume em torno de 83%, portanto, minimizando o impacto ambiental negativo e, conseqüentemente, reduzindo a pegada ecológica da cadeia orizícola.

Entretanto, a partir da queima da CA existe a geração da cinza de casca de arroz, cujas características são influenciadas diretamente pelas conversões térmicas envolvidas, como por exemplo: taxa de aquecimento, temperatura de operação do reator, tempo de residência das fases, tempo de aquecimento das partículas e da pressão de operação.

### **2.2.2 Queima da CA por reator tipo grelha**

A queima da Casca de Arroz (CA) para geração de energia térmica no Rio Grande do Sul geralmente ocorre em reatores do tipo grelha. Esta escolha está tipicamente vinculada ao custo de implantação do sistema e a grande disponibilidade da biomassa.

As transformações estruturais da sílica ocorrem primeiramente com a perda de massa inicial pela evaporação da água absorvida (em torno de 100°C), ignição do material volátil dando início a queima da casca (em torno de 350°C) e a oxidação do carbono residual e a perda de massa mais substancial (entre 400°C a 500°C) (COOK, 1986 apud CORDEIRO, L., 2009, p.19-20).

Apesar do potencial da CA como biomassa, o elevado teor de cinzas, a baixa densidade a granel, o baixo ponto de fusão das cinzas e os fluxos pobres fazem com que fornos normais do tipo grelha sejam inadequados para a conversão, convertendo apenas cerca

de metade da energia disponível na casca. (NATARAJAN; NORDINA; RAO, 1998). Tal ocorrência é observada uma vez que o gradiente de temperatura nos reatores do tipo grelha não é constante.

Entretanto, algumas empresas já vêm investindo na melhoria do processo de queima por reator de grelha, visando o melhor aproveitamento da biomassa, o controle operacional e de emissões atmosféricas, além da diminuição da quantidade de geração de cinzas e emissões.

### 2.2.3 Queima da CA por reator tipo leito fluidizado

Reatores de leito fluidizado (borbulhante e circulante) são considerados uma tecnologia viável para utilização de CA. Esta tecnologia é ideal para transformação de materiais de baixa densidade e de formato irregular. Dentre as principais vantagens na sua utilização está a flexibilidade de combustível, baixas temperaturas e a possibilidade de utilização de resíduos agrícolas (MARTINEZ et al., 2011).

Um reator de forno fluidizado é constituído por uma câmara que contém um leito de partículas inertes (por exemplo, areia) sobre uma placa de distribuição, onde o ar ascendente pressurizado é progressivamente aumentado, causando turbulência no leito que está aquecido, mantendo a temperatura uniforme (NATARAJAN; NORDINA; RAO, 1998).

Na Figura 1, observa-se o fluxograma de um reator de leito fluidizado, também chamado por alguns autores de leito fluidificado.

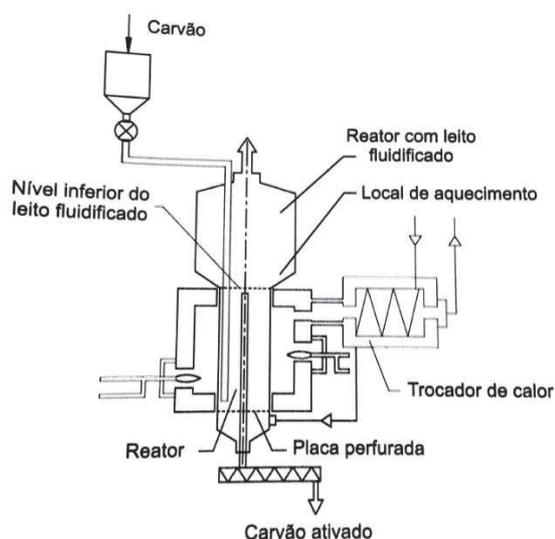


Figura 1 – Fluxograma de um reator de leito fluidizado utilizado na produção de carvão ativado

Fonte: Bernardo e Dantas (2005)

Kieling (2009, p. 88) relata que a movimentação turbulenta no reator (intensa movimentação da areia com a CCA) causa diminuição da granulometria das cinzas resultantes e ainda causa o aparecimento de quartzo na amostra de cinza, provavelmente relacionado à areia utilizada no reator.

Dentre as principais vantagens do uso de forno de leito fluidizado, em relação ao forno comum, são: a alta flexibilidade de combustível, possibilitando a utilização de combustível não pulverizado e com baixos teores de umidade (ARAÚJO, 2008), a adição de adsorventes do gás  $\text{SO}_2$  diretamente no leito, baixa temperatura de operação (800-900°C) (ABELHA, 2005), a inexistência de diferentes gradientes de temperatura, de pontos muito ativos ou regiões estagnadas, apresentando um excelente contato entre a fase sólida e o fluido e permitindo o controle da temperatura de combustão (CORDEIRO, L., 2009). As cinzas geradas no leito fluidizado podem ser facilmente removidas do leito por arrastamento e separadas por um sistema de separação de partículas (NATARAJAN; NORDINA; RAO, 1998).

Martinez et al. (2011) obtiveram eficiência de combustão variando entre 91 a 98%, baixos teores de carbono na CCA (menor de 3,5%) e favorecimento da geração de sílica amorfa quando operado em baixas temperaturas (inferiores a 700°C). Afirmam que a combustão adequada garante um melhor aproveitamento do potencial da biomassa, a geração de gases com temperatura mais elevada e a redução das emissões, como o monóxido de carbono e material particulado. A queima incompleta tende a gerar níveis elevados de fumaça, gases ácidos, compostos orgânicos voláteis, elevados níveis de material particulados, causadores inclusive de problemas de saúde, como a doença silicose.

Outro fator importante é que a linha de gases de combustão do reator pode possuir um sistema de coleta de partículas onde a CCA pode ser removida diretamente da queima direto para um local de armazenamento específico. Mane, Mall e Srivastava (2007) obtiveram CCA para seus estudos desta forma e a testaram para verificar a potencialidade da CCA na remoção corante (brilhante verde) de uma solução aquosa.

### **2.3 CINZA DE CASCA DE ARROZ**

O resultado da transformação da casca de arroz (CA) em energia é a geração da Cinza de Casca de Arroz (CCA), representando em torno de 22% da CA (XU et al., 2012). Apresenta teores em torno de 96% (m/m) de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), compostos orgânicos, óxidos alcalinos e impurezas (ALI et al, 2011).

Os óxidos, tais como  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ainda que não sejam formadores de uma rede, substituem o silício, tornando-se uma parte da rede, também conhecidos como intermediários. Tais óxidos, por exemplo, para vidros a base de sílica, reduzem o ponto de fusão e a viscosidade, tornando mais fácil a sua conformação (em temperaturas mais baixas). Já o  $\text{Na}_2\text{O}$  e o  $\text{CaO}$ , alteram a cadeia da sílica, sendo denominados de modificadores de rede (CALLISTER, 2007).

Na Tabela 2 é possível verificar a composição química da CCA em diversas pesquisas:

**Tabela 2 – Composição, em percentual, da CCA geradas em diferentes metodologias/processos de queima.**

COMPOSIÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ GERADAS EM DIFERENTES PESQUISAS												
Autor	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	PF	
Srivastava, Mall, Mishra (2006)	96,34	0,41	2,31	NO	0,45	0,41	0,2	NO	NO	NO	NO	
Basha et al. (2005)	93,15	0,21	22,31	NO	0,45	0,41	0,21	NO	NO	NO	2,36	
Duart (2008) - CCA natural	95,04	0	1,4	0,09	0,45	1,25	0,44	NO	0,01	NO	0,51	
Ramadhansyah et al. (2012)	93	0,2	1,3	0,02	0,73	0,49	0,13	NO	1,15	NO	NO	
Xu et al. (2012)	91,71	0,36	1,67	0,12	0,31	0,86	0,9	NO	NO	NO	NO	
Ahmed, Ewais, Zaki (2008)	66,3	0,064	6,2	NO	NO	1,92	0,78	0,07	NO	NO	24,08	
Zain et al. (2011) - CCA A	79,84	0,14	2,9	0,08	0,19	0,55	1,16	0,8	NO	NO	14,26	
Zain et al. (2011) - CCA B	80,72	0,08	3,14	NO	0,18	0,56	1,1	0,9	NO	NO	13,22	
Zain et al. (2011) - CCA C	86,49	0,01	2,7	0,08	0,13	0,5	0,91	0,69	NO	NO	8,45	
Cordeiro L. (2009) - CCA (1100°C)	91,94	NO	2,15	NO	1,14	1,4	0,21	NO	NO	NO	0,43	
Martinez et al. (2011) - CCA 2	93,3	1,15	2,2	0,01	0,31	0,38	0,14	0,64	0,24	NO	2,6	
Martinez et al. (2011) - CCA 1	93,5	0,16	2,29	0,01	0,31	0,38	0,11	0,59	0,22	NO	2,1	
Pouey (2006) - CCA ST	87,26	0,07	1,98	0,09	0,44	0,64	0,05	1,054	NO	0	8,2	
Pouey (2006) - CCA 600°C	92,89	0,06	2,05	0,09	0,46	0,64	0,3	1,113	NO	0,01	2,2	
Ali et al. (2011) - CCA tratada	92,7	0,15	2,78	0,35	0,74	1,21	0,07	0,88	NO	0,022	1,1	

NO = não observado

A área superficial da CCA é uma importante característica, pois ela é um fator de significância em processos de sorção, uma vez que quanto maior for a área maior será a disponibilidade do contato entre soluto e a superfície do sorvente.

Contudo, a temperatura exerce influência sobre a área superficial. Na Tabela 3 é possível verificar esta modificação em uma amostra de CCA para diferentes temperaturas (500, 600, 800, 950 e 1100 °C).

**Tabela 3 – Superfície específica da CCA calcinadas em diferentes temperaturas expresso em m<sup>2</sup>/g.**

Temperatura (°C)	500	650	800	950	1100
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	40,71	43,26	14,66	21,03	4,31

Fonte: Cordeiro, L. (2009)

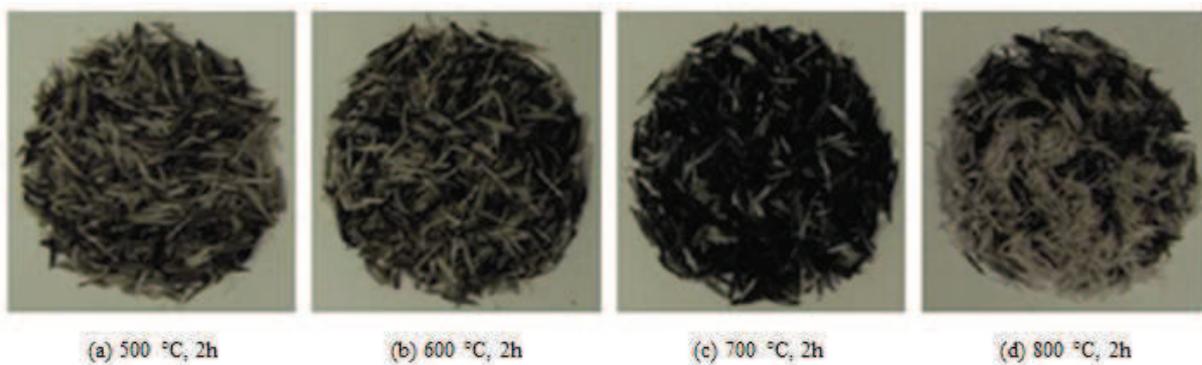
Conforme resultados da pesquisa de Cordeiro L. (2009), apresentado na Tabela 3, a tendência é que a área superficial reduza com o aumento da temperatura e a ocorrência da fusão da estrutura da sílica em altas temperaturas, implicando no aumento da massa específica.

Xu et al. (2012) obteve em suas pesquisas uma área superficial de 77,42 m<sup>2</sup>/g e um tamanho médio de 15 nm para CCA moída em moinhos de bola após ser submetida a uma temperatura de 600°C (aquecimento médio de 20°C/min, 2h a 600°C).

Outras pesquisas apresentaram valores para massa específica variando entre 1,88 e a 2,30 kg/dm<sup>3</sup> (AGOPYAN, 1991; REGO, 2004 apud CORDEIRO, L 2009, p. 69).

Assim como a área específica, a coloração da CCA é outro fator que sofre influência das condições de queima. Variando entre o preto, o cinza e o branco rosado, sendo a coloração mais escura (maior quantidade de carbono), indício de queima incompleta, enquanto que a de coloração esbranquiçada é a que sofreu completa oxidação do carbono.

Xu et al. (2012), a partir da geração de CCA em um forno elétrico com taxa de aquecimento de 20°C/min, permanecendo em um patamar de temperatura específica por duas horas, verificou, entre outros, as mudanças de coloração em função da temperatura (**Figura 2**) e comparou a relação existente de cinza e sílica em diferentes materiais, conforme a Tabela 4.



**Figura 2 – Mudança de cor da CCA submetidas a temperaturas diferentes**

Fonte: Xu et al. (2012)

**Tabela 4 – Quantidade de cinza e sílica em diferentes materiais.**

QUANTIDADE DE CINZA E SÍLICA EM DIFERENTES MATERIAIS		
Material	Cinza (%)	Sílica (%)
Casca de arroz	22,1	93,0
Trigo	10,5	90,5
Milho	12,1	64,3
Bambu	1,5	57,4
Girasol	11,5	25,3

Fonte: Rizwan (2006) apud Xu et al. (2012). Adaptado

Conforme analisado na Figura 2, pode-se observar que em todas as amostras a coloração é preta, com partículas de cinza ou branco. Portanto, Xu et al. (2012) concluiu que entre a faixa de 500 a 800 °C haverá partículas de carbono negro fixo. A pesquisa ressalta que a oxidação do carbono é melhorada com o aumento da temperatura e que as impurezas metálicas e não metálicas existentes na CCA tendem a ser eliminadas com maior facilidade com o aumento de temperatura.

Em relação à quantidade de cinza e sílica (Tabela 4), ao ver a comparação dos teores, verifica-se a elevada quantidade de sílica, assim como de cinzas, referente à casca de arroz, em relação a outros materiais, demonstrando, de certa forma, a importância de pesquisa por alternativas de uso para CCA, uma vez que a sílica é matéria prima para diversos produtos e a cinza, quando não tratado de maneira correta, um problema ambiental.

Como resíduo sólido, a CCA é classificada pela NBR 10.004 (ABNT, 2004) como classe II A (não perigoso e não inerte), entretanto seu gerenciamento adequado é obrigatório.

No estado do Rio Grande do Sul a Fundação de Proteção Ambiental (FEPAM) publicou a Diretriz Técnica n.º 002/2011-DIRTEC, na qual orienta o gerenciamento da CCA (e da CA) resultantes do processo de queima, bem como os procedimentos para licenciamento. Segundo a diretriz, as formas de gerenciamento contemplam, entre outras, o armazenamento temporário, o uso do potencial energético da casca de arroz e o uso da CCA como carga/matéria prima em processos distintos.

### **2.3.1 Variação do índice de amorfismo da CCA**

A Cinza de Casca de Arroz (CCA) possui comprovada eficiência como material de uso alternativo, entretanto seu uso está vinculado às propriedades reativas (grau de amorfismo).

Cordeiro, L. (2009) descreve que o potencial reativo da CCA, também conhecido como índice de amorfismo, está diretamente relacionado às condições de queima, tanto pela temperatura de exposição quanto pelo período em contato com o calor, e granulometria, pelo fato de estar diretamente relacionada às transformações estruturais que ocorrem na sílica.

A combustão da casca de arroz gera cinzas com formas estruturais variadas (amorfa e cristalina), sendo o aumento da temperatura responsável por promover as transformações das fases da sílica contidas na casca, em outras palavras, as diferentes condições de pressão e temperatura alteram as ligações existentes nos átomos para formar um novo empacotamento atômico.

Cordeiro, L. (2009) verificou a influência de diferentes temperaturas no teor de amorfismo da CCA, obtendo resultados de 88% em 500°C, 87,7% em 650°C, 83% em 800°C e 68,2% em 950°C.

Segundo a sua pesquisa, o melhor teor de reatividade foi encontrado na temperatura de 650°C, entretanto, o autor enfatiza que a uma temperatura de 950°C a CCA seria classificada qualitativamente como cristalina, no entanto apresenta valor próximo a 70% de sílica no estado amorfo.

### 2.3.2 Segregação da CCA

A segregação da CCA visa aumentar a potencialidade do uso através da eliminação das frações maiores que contêm, principalmente, teor de material não queimado na amostra, devido à combustão incompleta da casca.

Kieling (2009) descreve que a segregação é uma técnica amplamente utilizada no gerenciamento de resíduos e pode ser utilizada para proporcionar a valorização do resíduo, tornando-o um co-produto. A Figura 3 demonstra o resultado obtido da segregação da CCA.



**Figura 3 – Influência da segregação da CCA.**

Fonte: Kieling (2009)

Na Figura 3, Kieling (2009) observa que a Fração 2-A representa a porção da amostra que ficou retida na peneira 1,2 mm, caracterizando-se por ser bastante heterogênea (partículas brancas, pretas e com cascas incombustas), enquanto a Fração 2-B representa a CCA que ficou retida na peneira 0,6 mm e a fração 2-C a restante. Através da segregação é possível verificar claramente a existência de frações significativas (Fração 2-A) de cascas não queimadas, sendo possíveis interferentes, por exemplo, nos processos de adsorção que esta pesquisa se propõe.

### 2.3.3 Potencialidade de uso da CCA

Calheiro (2011, p.15) afirma:

“é um grande desperdício descartar a CCA, pois esta pode vir a ser considerada um co-produto nobre, e ser utilizada em vários ramos industriais, tais como; eletrônica, construção civil, cerâmica, indústria química, obtenção de materiais para células fotovoltaicas, entre outros.”

O aproveitamento da CCA pode ser verificado na fabricação de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados, materiais refratários, cimento Portland, agregados em refratários e refratários silicosos ácidos (DELLA, et al., 2001).

Entretanto o principal fator limitante para o uso da CCA está vinculado às condições de queima da casca. Para ser utilizada como adsorvente a CCA deve, preferencialmente, ter sofrido queima ideal, a temperaturas moderadas, permitindo, desta maneira, uma melhor formação de uma estrutura porosa com elevada área específica (MANIQUE et al., 2011).

A CCA demonstrou ser um adsorvente eficiente na remoção de Cádmio, Níquel e Zinco, para um pH igual a seis e atingindo o equilíbrio da cinética de adsorção com cinco horas (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006). Também se mostrou eficiente na adsorção de Piridina, substância volátil, tóxica e inflamável e com potencial carcinogênico (LATAYE; MISHRA; MALL, 2008).

Kieling, Moraes e Brehm (2009) verificaram o comportamento da utilização da CCA (gerada no processo de queima para aproveitamento energético e submetida ao processo de moagem) para a remoção de cromo hexavalente. Observaram taxas de remoção de Cr (VI) variando entre 25 e 84%, demonstrando potencialidade do uso quando ajustados os parâmetros do processo.

Manique et al. (2011) pesquisaram a utilização da CCA para purificação de biodiesel proveniente de óleo de fritura. Obtiveram resultados satisfatórios na remoção de impurezas orgânicas e inorgânicas contidas no óleo de fritura e indicaram que o resíduo de cinza pode ser utilizado como corretivo do solo devido à matéria orgânica residual contida na cinza (biodiesel, glicerina e óleo residual) e potássio (catalisador utilizado).

## **2.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Ao longo das últimas décadas está ocorrendo uma intensiva contaminação da atmosfera, do solo e das águas, principalmente em função da industrialização e do crescimento populacional. Conseqüentemente, a preocupação da sociedade por qualidade de vida e reduções dos níveis de poluição/contaminação, principalmente próximos aos centros

urbanos, fez com que houvesse a investigação e o desenvolvimento de uma gama de técnicas de tratamento de efluentes (FOO; HAMEED, 2009).

Dentre estas, pode-se citar: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, processos por membranas, técnicas eletroquímicas, processos biológicos e químicos, processos de adsorção e troca iônica. Todos com diferentes graus de complexidade, níveis de eficiência, métodos de operação, tamanho e investimento.

#### **2.4.1 Filtração**

A filtração consiste na interação entre os mecanismos de transporte e de aderência, sendo o de transporte regido por fenômenos físicos e hidráulicos afetados pelos parâmetros que governam a transferência de massa, bem como pelo tamanho, porosidade, forma e distribuição das partículas do meio filtrante (LIBÂNIO, 2005).

Processos de filtração são tipicamente utilizados no tratamento de água, sendo normalmente subsequentes aos processos de tratamentos físicos e biológicos (TCHOBANOGLIOUS; SCHROEDER, 1987).

Queiroz (2010) relata que a filtração direta pode ser ascendente ou descendente e que a filtração apresenta vantagens sobre outras tecnologias, principalmente, em função da área requerida, baixo custo operacional e do menor consumo de produtos químicos.

Frick (2013) descreve que os sistemas de filtração podem ser de uma ou de múltiplas camadas de materiais, por exemplo, areia, cascalho, antracito entre outros, e de diferentes granulometrias, que variam de acordo com o tamanho ou tipo de sólidos que se pretende retirar. O mesmo ressalta que conforme os sólidos vão se acumulando na superfície formando uma torta que, ao longo do processo vai diminuindo o fluxo, sendo necessária a realização de limpeza para remoção da camada retida.

Zatti (2010), em sua pesquisa avaliando sistemas de filtração por membranas, destaca fenômenos de formação da camada gel, depósitos de soluto na superfície das partículas, como fenômenos que influenciam o fluxo permeado, ocasionando o aumento da perda de carga.

Filtros de pressão rápidos, como os de pressão positiva, correspondem aos tipos de filtros cujo meio filtrante e os sistemas de drenagem são acondicionados em cilindros fechados de eixo vertical, muitas vezes operam como única etapa de tratamento, com ou sem

a adição de produtos químicos, sendo um exemplo, para facilitar a compreensão, o sistema de filtração utilizados em piscina (LIBÂNIO, 2005).

A filtração pode ocorrer em ambos os sentidos e a lavagem do meio filtrante ocorre quando o filtro atinge a perda de carga de projeto (LIBÂNIO, 2005). Ressalta-se que o autor refere-se à lavagem do meio filtrante em sistemas de tratamento de água, entretanto para esta pesquisa pode-se correlatar com a necessidade da substituição/regeneração do adsorvente alternativo proposto (CCA).

Libânio (2005) descreve que as principais vantagens da utilização do filtro de pressão positiva são: a rápida instalação; a ocupação de espaços reduzidos e a possibilidade de desmonte para posterior reaproveitamento, sendo estes aspectos responsáveis pela sua larga utilização em instalações industriais e piscinas.

Reali, Paz, Danieal, (2013, p.415) descreve que os filtros rápidos, além de serem capazes de tratar águas com as mais variadas características de qualidade, já que apresentam ação de retenção de impurezas em quase toda a profundidade do leito, bem como, praticamente, não possuem limites de vazão.

Todavia, além das características do sistema de filtração, o meio filtrante está diretamente relacionado com o poluente que se deseja retirar. Por exemplo, o uso do carvão ativado granular, objetivando a adsorção de pesticidas, compostos orgânicos capazes de conferir, por exemplo, odor ao efluente tratado (LIBÂNIO, 2005).

Neste sentido, a avaliação de um sistema de filtração de pressão positiva torna-se atraente, pois os poluentes (BTEX), objeto desta pesquisa, ora estão contidos em efluentes industriais petroquímicos, ora estão contidos em áreas contaminadas, principalmente por vazamentos em postos de combustível. Portanto, a mobilidade que sistemas deste tipo permitem é altamente relevante para o uso em locais onde a utilização pretendida não é contínua ou inerente ao processo produtivo (como em áreas contaminadas).

Em contra partida, sistemas de pressão positiva apresentam como desvantagens: a avaliação da uniformidade da lavagem e do estado do meio filtrante, a quase impossibilidade de uma avaliação imediata das condições do meio filtrante (LIBÂNIO, 2005) e a inadequação para tratar efluentes com elevada turbidez e/ou cor elevada (QUEIROZ, 2010).

Para o tratamento de efluentes industriais, contaminados por hidrocarbonetos, em sistemas de filtração, os mecanismos de sorção (em especial a adsorção) vêm em crescente ascensão e estão sendo amplamente utilizados, principalmente em função da baixa

complexidade de manuseio e operação, custos relativamente baixos e alta eficiência na remoção de uma grande variedade de poluentes (orgânicos e inorgânicos) dissolvidos em meio aquoso (FOO; HAMEED, 2009).

## **2.5 SORÇÃO**

O termo genérico sorção abrange os fenômenos de adsorção (concentração do soluto em uma superfície ou interface) e absorção (interpenetração de um soluto em outra fase), sendo a fase que sorve denominada sorvente e a substância sorvida denominada sorbato.

Devido às características físicas e mineralógicas da cinza da casca de arroz o fenômeno envolvido entre o sorvente e o sorbato é o de adsorção, desta forma o fenômeno enfatizado nesta revisão será adsorção.

### **2.5.1 Adsorção**

A adsorção é um processo de interfaces onde um filme do adsorbato fica concentrado no adsorvente, ou seja, consiste na transferência de uma massa (soluto), contida numa fase líquida, para uma superfície porosa de uma fase sólida (DE BOER, 1968 apud CARDOSO, 2012. p. 16).

A adsorção ocorre quando ocorre a acumulação de um material na interface entre duas fases. A variedade de sistemas de adsorção inclui adsorção de um gás, de um sólido ou de um líquido sobre um sólido (TCHOBANOGLIOUS; SCHROEDER, 1987).

A adsorção pode ser de natureza física (fisiossorção) e química (quimiossorção). Na quimiossorção há formação de reação química entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, formando um composto químico de superfície, em camadas (monocamada ou multicamadas) da substância poluente (adsorvida). Por sua vez, na fisiossorção não há formação de ligações químicas e alterações químicas nas moléculas adsorvidas, envolvendo apenas forças intermoleculares relativamente fracas (ETCHEPARE, 2012).

As principais diferenças entre a fisiossorção e a quimiossorção podem ser verificadas na Tabela 5

Tabela 5 – Características que distinguem a fisiossorção da quimiossorção.

FISIOSSORÇÃO	QUIMIOSSORÇÃO
Não específica	Específica
Monocamada ou Multicamada	Preferencialmente monocamada
Não ocorre dissociação das espécies adsorvidas	Pode haver dissociação
Significativa apenas em temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativa e reversível	Pode ser lenta, ativada e irreversível
Não compartilhamento ou transferência de elétrons e o adsorvato retém sua identidade, embora possa ser deformado por campos de força de superfície	Ocorre uma combinação química entre as superfícies do material adsorvente e do adsorvato, onde os elétrons são compartilhados ou transferidos e novas configurações eletrônicas podem se formar através desse processo

Fonte: adaptado de Cardoso (2010)

As forças envolvidas dependem diretamente da natureza do sorvente como do adsorbato e são classificadas em três forças principais: forças de van de Waals, forças eletrostáticas, e forças hidrofóbicas.

Os poros dos adsorventes são classificados em função do diâmetro como macroporos (> 50 nm), mesoporos (2-50 nm) e microporos (< 2 nm) (BERNARDO; DANTAS, 2005).

A adsorção tem sido considerada superior às demais técnicas de tratamento de efluentes devido à facilidade de regeneração de muitos adsorventes após o uso e a possibilidade de reutilização do efluente após o tratamento. Entretanto, para eficiência do processo de adsorção a escolha do adsorvente é essencial. Fatores como capacidade de adsorção, resistência mecânica e inércia química devem ser levados em consideração (MACHADO, 2012).

Conforme Yuan et al (2004), estudando o efeito de espécies hidroxílicas e ácidas na superfície de diatomáceas, propôs que a presença de sítios reativos na superfície do adsorvente, permitindo o condicionamento das cargas eletrostáticas, acidez, solubilidade e

hidrofobicidade da superfície, são características que governam as propriedades de adsorção de poluentes em uma matriz adsortiva.

### 2.5.2 Cinética da adsorção

Cinética de adsorção corresponde à dependência do tempo nos processos de adsorção, por exemplo, quando um adsorvente (CCA) entra em contato com uma fase fluida (efluente), contendo um componente que sofre adsorção (adsorbato - BTEX). A concentração desse componente diminui com o tempo até a estabilidade (tempo de equilíbrio), de forma que o estudo da cinética de adsorção visa delimitar o tempo de equilíbrio de adsorção do adsorbato nos adsorventes (MACHADO, 2012).

A compreensão da cinética de adsorção é importante, pois dispõe de informações sobre o mecanismo da reação de adsorção, auxiliando na avaliação da eficácia do procedimento, uma vez que fatores como o tamanho das partículas do adsorvente, o pH e concentração inicial do adsorbato na solução, e a temperatura afetam a cinética de adsorção.

Não existe uma forma de prever a velocidade da reação, uma vez que esta não apresenta relação estequiométrica com a equação química, sendo necessária a obtenção de dados experimentais sobre a sua cinética (MACHADO, 2012).

### 2.5.3 Capacidade de adsorção

A eficácia de um adsorvente está relacionada com uma série de fatores, como por exemplo, o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente, a área superficial do adsorvente, a estrutura dos poros do adsorvente (tamanho superior ao tamanho da molécula do adsorbato), o tamanho e distribuição granulométrica da partícula, a química de superfície (presença de grupos funcionais específicos), a temperatura em que ocorre o processo, a acidez da solução (onde o adsorbato está contido) e o tempo de contato entre as fases (ETCHEPARE, 2012; CARDOSO, 2012).

A capacidade de adsorção, equação 1, expressa pela quantidade de BTEX adsorvida por grama de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), pode ser medida conforme descrito por Moura et al. (2011), enquanto o percentual de remoção de BTEX pode ser obtido conforme equação 2 (SRIVASTAVA et al., 2006):

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

Equação 1

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$q_e$  = concentração de BTEX adsorvida em equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_0$  = concentração inicial do BTEX em equilíbrio na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração final do BTEX em equilíbrio na solução tratada ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$V$  = volume da solução (L);

$m$  = massa do adsorvente (g).

#### 2.5.4 Adsorventes Convencionais

A alumina ativa, a sílica gel e o carvão ativado são considerados os adsorventes convencionais. Conhecidos também como “peneiras moleculares”, são usualmente designados por adsorventes amorfos, com área específica entre 200 e 1200  $\text{m}^2/\text{g}$  e uma ampla distribuição de tamanho de poros uniformes e definidos pela sua estrutura cristalina (ETCHEPARE, 2012).

##### 2.5.4.1 Carvão ativado

O Carvão Ativado (CA) é o principal adsorvente convencional e a sua alta capacidade de adsorção está ligada, principalmente, a sua característica estrutural com elevada área superficial e pela sua apropriada distribuição de poros. Juntamente com essas características está a possibilidade, devido a sua natureza química que permite que a superfície do carvão ativado seja modificada por tratamento químico (CARDOSO, 2012; MACHADO, 2012; ETCHEPARE, 2012).

As principais matérias primas utilizadas para sua fabricação são: madeira, casca de coco, ossos, vegetais, bagaço de cana de açúcar. Sendo o processo de ativação dividido em duas etapas principais: a pirólise e a ativação do material carbonizado.

A pirólise (também conhecida como carbonização) tem a finalidade de remover a porção volátil e criar uma estrutura porosa inicial. Sendo o resultado desta etapa diretamente dependente: (a) da temperatura fixada, (b) do tempo de carbonização, (c) da taxa de aquecimento, (d) da temperatura final de aquecimento e (e) do fluxo de gás inerte (BERNARDO; DANTAS, 2005; MOLETTA, 2011).

A pirólise é realizada com temperaturas superiores a 400°C, sob atmosfera inerte e com desprendimento de voláteis (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), enquanto na segunda etapa ocorre a ativação, podendo ser química, física ou química e física. (FERNANDES, 2008)

Fernandes (2008) descreve que na ativação química, por exemplo, as temperaturas ultrapassam os 800° C e a ativação é realizada através das propriedades oxidantes dos gases como o vapor de água e o dióxido de carbono, ou uma mistura deles. Enquanto na ativação química são utilizados compostos como ZnCl<sub>2</sub>, hidróxidos de metais alcalinos, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entre outros e o aquecimento moderado, entre 400° C e 600° C.

Metcalf e Eddy (2004, p. 1153) descrevem as especificações típicas do Carvão Ativado Granular (CAG), entre elas a área superficial total entre 700-1300 m<sup>2</sup>/g, a densidade de massa entre 400-440 kg/m<sup>3</sup> e o diâmetro médio da partícula entre 1,5-1,7 mm.

Bernardo e Dantas (2005), descrevem que geralmente o CAG possuem grãos variando entre 0,42 e 2,4 mm, enquanto o Carvão Ativado em Pó (CAP) possui tamanho de grãos variando entre 0,01 e 0,1 mm. Descrevem ainda que a massa específica aparente (massa da amostra de CA dividida pelo volume total, considerando os vazios intergranulares) do CAG varia entre 350 e 500 kg/m<sup>3</sup> e a do CAP entre 350 e 750 kg/m<sup>3</sup>.

Os mesmos autores descrevem que a massa específica dos grãos (não incluem os vazios intergranulares) geralmente varia entre 0,6 e 0,8 kg/m<sup>3</sup>.

Asenjo et al. (2011) produziu um carvão quimicamente ativado de alta performance, com elevada área superficial (3200 m<sup>2</sup>/g) e uma combinação ideal de microporos e mesoporos, tornando-o ideal para adsorção de benzeno (860 mg/g) e tolueno (1200 mg/g).

De forma geral o carvão ativado se caracteriza por ser um material poroso de origem natural e por apresentar grande área superficial interna gerada durante a ativação, através de um processo de alta complexidade, elevado consumo energético e elevado investimento, com grandes emissões de gases do efeito estufa e geração de efluentes com elevada toxicidade (RESCHKE, 2012).

Devido às desvantagens relacionadas ao carvão ativado, nos últimos anos há um grande interesse na produção de adsorventes alternativos para substituí-lo.

### 2.5.5 Adsorventes Alternativos

Pesquisas relacionadas ao estudo de potenciais adsorventes alternativos vêm sendo direcionadas ao uso de materiais naturais e resíduos de origem vegetal de baixo custo.

Um resíduo para ser considerado um potencial adsorvente de baixo custo deve requerer baixo processamento para ser empregado, estar disponível em abundância na natureza ou se apresentar como um resíduo industrial e apresentar características físicas, químicas e mineralógicas apropriadas (CARDOSO, 2012).

Kieling (2009) verificou a adsorção de Cr (VI) com a utilização de CCA, e concluiu que a diminuição do pH e o aumento do tempo de contato da solução eleva a capacidade de adsorção. Obteve valores de remoção entre 43 e 72% (tempo de 4h), sendo o maior valor de remoção gerado a partir de CCA moída e segregada, e o menor para a amostra sem moagem (CCA: tamanho  $\geq 1,2$  mm).

Machado (2012) verificou a utilização de nanotubos de carbono na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas no tratamento de efluentes industriais. Obteve resultados para a capacidade máxima de adsorção de 335,7 mg/g para o corante têxtil azo-reativo Vermelho Reativo n.º194 e 567,7 mg/g para o corante Azul de Procione MX-R. Concluiu que, devido a afinidade e a capacidade de adsorção, os nanotubos de carbono demonstraram ser um adsorvente promissor em efluentes com pH ácido.

Cardoso (2012) testou a adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos. Os biossorventes apresentam grupos orgânicos como ácidos carboxílicos, ésteres, fenóis, aminas e amidas. Também são ricos em celulose, hemicelulose e pectina. Obteve resultados para a capacidade máxima de adsorção do corante laranja reativo 16 de 61,3 mg/g utilizando o talo de açaí na forma natural e 156 mg/g utilizando o talo do açaí na forma acidificada.

Kenes et al. (2012) tratou termicamente a casca de arroz para promover a adsorção de óleo cru e constatou a capacidade de adsorção de 15 g/g do material preparado a temperatura de 700°C (em forno mufla, com corrente de CO<sub>2</sub> de 200 ml/min) e tempo de sorção de 25 minutos.

Chandrasekhar e Pramada (2006), ao pesquisar sobre possibilidade do uso de CCA como adsorvente concluíram que a temperatura ideal para queima da casca é de 500°C.

Já Xu et al. (2012), ao estudar a reatividade e a microestrutura da CCA, observou que a 600°C tem-se uma CCA altamente reativa com uma estrutura dividida em três camadas

(interior, exterior e interfacial) e dois tipos de poros (10  $\mu\text{m}$  e 50 nm), sendo os poros a principal razão pela grande área superficial e reatividade química elevada.

## 2.6 HIDROCARBONETOS MONOAROMÁTICOS

São considerados hidrocarbonetos monoaromáticos, o benzeno, o tolueno, etilbenzeno e os três xilenos orto, meta e para. Conhecidos como BTEX, esses contaminantes são os constituintes, por exemplo, da gasolina e que possuem elevada solubilidade em água, Tabela 6, portanto são os contaminantes que causam maior impacto quando em contato direto no solo e, por consequência no lençol freático (RESCHKE, 2012 apud CORSEUIL, 1992; HOUNSLOW, 1995).

Na Tabela 6 verifica-se a solubilidade destes compostos:

**Tabela 6 – Solubilidade dos BTEX em água.**

Composto	Solubilidade em água (mg/L)
Benzeno	1696
Tolueno	580
<i>o</i> -Xileno	171
<i>p</i> -Xileno	156
<i>m</i> -xileno	146
Etilbenzeno	161

Fonte: adaptado de Hounsflow (1995)

Esses compostos são extremamente tóxicos, pois causam toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações. O Benzeno é o mais tóxico deles e a exposição aguda por inalação ou ingestão pode ser fatal (VIDAL et al., 2012).

O Etilbenzeno e o tolueno são conhecidos por serem altamente tóxicos e por causarem mutação genética, sendo a exposição crônica, mesmo em baixas doses, a estes agentes possíveis de causar danos às funções imunes e neurológicas (NIKIEMA et al., 2007).

Estes compostos possuem uma tendência de acumulação na água subterrânea e são introduzidos no meio ambiente de muitas maneiras, por exemplo, derramamento de efluentes, vazamentos em postos de combustível, e oxidação incompleta de combustíveis fósseis (VIDAL et al. 2012).

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas na intenção de melhorar o conhecimento nesta área e testar novas alternativas de tratamento e de remediação.

Em geral a contaminação ambiental é composta por uma mistura complexa de Hidrocarbonetos, e não por compostos isolados (WALKER 2001 apud BARROSO, 2010). Entretanto com base em valores de referência para qualidade ambiental, bem como padrões de lançamento de efluentes para fontes de poluição é possível minimizar riscos.

A identificação, o gerenciamento e o tratamento adequado destes contaminantes são de relevante interesse até mesmo em função da crescente dependência da sociedade aos produtos derivados do petróleo, e por consequência, indicando que a presença destes contaminantes tenderá a se manter ou aumentar nos próximos anos.

### **2.6.1 Benzeno**

Segundo a EPA (2013), o benzeno ( $C_6H_6$ ) é um líquido incolor, volátil, altamente inflamável, presente naturalmente no óleo, gasolina e fumo. O Benzeno é utilizado, por exemplo, como componente em combustíveis, solventes para gorduras, ceras, óleos, plásticos, borrachas, tintas de impressão, detergentes, e explosivos.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (2013a) destaca que o benzeno é largamente utilizado na indústria química na síntese do etilbenzeno, fenol, ciclohexano e outros hidrocarbonetos aromáticos, além de ser adicionado à gasolina para aumentar a octanagem. A mesma informa que no Brasil, o teor máximo de benzeno permitido em produtos acabados é de 0,1% e a concentração máxima permitida na gasolina automotiva é de 1% v/v.

O benzeno pode ser lançado no ar principalmente através de fumos e do escape ligado ao uso da gasolina, quanto ao solo e corpos hídricos o mesmo está relacionado, principalmente, com empresas que utilizam o benzeno na produção de seus produtos químicos, nas operações de refino de petróleo, nas contaminações do solo de postos de combustíveis e nos vazamentos e acidentes ambientais. Todavia o benzeno é muito volátil, uma vez lançado no solo o mesmo tende a evaporar rapidamente ou se infiltrar nas águas subterrâneas.

O tempo de permanência da substância no ar atmosférico varia de poucas horas a dias, dependendo das condições climáticas e da concentração de outros poluentes. Em São Paulo, geralmente são encontrados níveis entre 5 e 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de benzeno na área urbana e em torno de 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  na área rural. A principal fonte deste composto na água ocorre em função da deposição atmosférica, dos derramamentos de petróleo e de lançamento dos efluentes industriais (CETESB, 2013a).

A International Agency for Research on Cancer – IARC (2013a), enquadra o benzeno como carcinogênico para os humanos (Grupo 1).

Asenjo et al. (2011) ressalta que o benzeno também é classificado como inflamável e tóxico, por isso sua remoção de efluentes é fundamental para garantir a segurança das fontes de água.

A principal fonte de exposição ao benzeno é o ar (CETESB, 2013a). Pessoas expostas ao benzeno, a níveis maiores que os limites máximos de exposição, por exposição aguda (curtos períodos) tendem a desenvolver distúrbios no sistema nervoso, sonolência, dor de cabeça, irritação das vias respiratórias, vermelhidão e perda de consciência, enquanto a exposição crônica (longos períodos) tendem a desenvolver redução de plaquetas no sangue, anemia, aberrações cromossômicas, aumento de incidência de leucemia e câncer (EPA, 2013a).

Tendo em vista os estudos em relação ao benzeno, principalmente com relação à incidência de doenças em seres humanos, a EPA classificou o benzeno como carcinogênico humano por todas as vias de exposição (EPA, 2013a, c).

Com base no conhecimento disponível, o limite máximo de tolerância para o benzeno, quanto à potabilidade, é zero, mas ressalta que o limite de 0,005 mg/L é ainda limite de proteção a saúde humana (EPA, 2012b, c).

No Brasil, os padrões e valores orientadores são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7 – Benzeno: Padrões e valores orientadores**

BENZENO - PADRÕES E VALORES ORIENTADORES			
MEIO	CONCENTRAÇÃO	COMENTÁRIO	REFERÊNCIA
Ar	1,7 µg/m <sup>3</sup>	Estimativa de risco	WHO, 2000
Solo	0,03 mg/kg*	Valor de prevenção	Resolução CONAMA n° 420/2009
	0,06 mg/kg*	VI cenário agrícola-APMáx	
	0,08 mg/kg*	VI cenário residencial	
	0,15 mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	5 µg/L	Padrão de potabilidade	Portaria MS n.º 2914/2011
	5 µg/L	VMP (consumo humano)	
Água subterrânea	10 µg/L	VMP (recreação)	Resolução CONAMA n° 396/2008
Água doce	0,005 mg/L	VM (classes 1, 2 e 3)	Resolução CONAMA n° 357/2005
Águas salinas e salobras	700 µg/L	VM (classes 1 e 2)	Resolução CONAMA n° 357/2005
	51 µg/L	VM pesca/cultivo de organismos (Classe 1 e 2)	
Efluente	1,2 mg/L	Padrão de lançamento	Resolução CONAMA n° 430/2011

\*peso seco; VI= valor de investigação; APMAX = área de proteção máxima; VPM = valor máximo permitido;

VM = valor máximo ; WHO= World Health Organization

Fonte: CETESB (2013a)

Ressalta-se como valor de importância para esse estudo o parâmetro de 1,2 mg/L, como a concentração limite para lançamento de efluente em corpos hídricos.

### 2.6.1 Tolueno

O tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), também conhecido como metilbenzeno, é líquido incolor com odor aromático. Na forma pura contém traços de benzeno (menos de 0,01%), porém na forma comercial pode conter até 25% de benzeno (CETESB, 2013b; NLM, 2013).

Possui uso principal como mistura benzeno-tolueno-xileno (BTX) na gasolina. Também é empregado como solvente em tintas, revestimentos, como matéria-prima na produção de benzeno, fenol e outros solventes orgânicos e na fabricação de polímeros e borracha (CETESB, 2013b).

Seu uso como um agente de mistura na gasolina é vantajoso, uma vez que o tolueno possui alta octanagem e volatilidade baixa, sendo a concentração de tolueno na gasolina dos EUA variando entre 5 - 22% (IARC, 2013b).

A principal via de exposição é por inalação e sua ação tóxica ocorre no sistema nervoso central. Efeitos constatados a baixa exposição são: fadiga, sonolência, debilidade e

náusea, na exposição por longos períodos mais graves pode causar perda auditiva e até surdez (CETESB, 2013b).

A substância é liberada no ar principalmente por volatilização de solventes a base de tolueno e emissão veicular, sendo a concentração média de tolueno, nas áreas urbanas variando de 2-200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com valores mais elevados em locais com tráfego intenso, 0,2 - 0,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  em áreas rurais e de 17 – 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  em ambientes internos (com presença de solventes e tintas ou com presença de fumaça de cigarros, já que o tolueno é o principal componente da fumaça do cigarro) (CETESB, 2013b).

O padrões e valores orientadores para o tolueno estão descritos na Tabela 8.

**Tabela 8 – Tolueno: padrões e valores orientadores.**

3 TOLUENO - PADRÕES E VALORES ORIENTADORES			
MEIO	CONCENTRAÇÃO	COMENTÁRIO	REFERÊNCIA
Ar	0,26 $\text{mg}/\text{m}^3$	Valor orientador - média semanal	WHO, 2000
	0,14 $\text{mg}/\text{kg}^*$	Valor de prevenção	
Solo	30 $\text{mg}/\text{kg}^*$	VI cenário agrícola-APMáx	Resolução CONAMA n° 420/2009
	30 $\text{mg}/\text{kg}^*$	VI cenário residencial	
	75 $\text{mg}/\text{kg}^*$	VI cenário industrial	
Água potável	0,17 $\mu\text{g}/\text{L}$	Padrão organolético	Portaria MS n.° 2914/2011
Água subterrânea	170 $\mu\text{g}/\text{L}$	VMP Efeito organolético	Resolução CONAMA n° 396/2008
	24 $\mu\text{g}/\text{L}$	VMP dessedentação de animais	
Água doce	2 $\mu\text{g}/\text{L}$	VM (classes 1 e 2)	Resolução CONAMA n° 357/2005
Águas salinas e salobras	215 $\mu\text{g}/\text{L}$	VM (classes 1 e 2)	Resolução CONAMA n° 357/2005
Efluentes	1,2 $\text{mg}/\text{L}$	Padrão de lançamento	Resolução CONAMA n° 430/2011

\*peso seco; VI= valor de investigação; APMAX = área de proteção máxima; VPM = valor máximo permitido; VM = valor máximo; WHO: World Health Organization  
Fonte: CETESB (2013b)

Ressalta-se como valor de importância para essa pesquisa o parâmetro de 1,2  $\text{mg}/\text{L}$ , como a concentração limite para lançamento de efluente em corpos hídricos.

### 3.1.1 Etilbenzeno

O Etilbenzeno,  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , é um líquido incolor e inflamável no odor semelhante ao da gasolina. A IARC o classifica como possível carcinogênico humano (Grupo 2B), uma vez que evidenciaram o aumento da incidência de adenomas em animais expostos por via inalatória. A principal via de exposição humana acontece através da inalação de vapor ou névoa, embora a

inalação possa ocorrer por contato dérmico e ingestão. Sintomas como irritação nos olhos e no nariz, fadiga, bolhas na pele e tontura são verificados por exposição ao mesmo (CETESB, 2013c).

**Tabela 9 – Etilbenzeno: padrões e valores orientadores.**

ETILBENZENO - PADRÕES E VALORES ORIENTADORES			
MEIO	CONCENTRAÇÃO	COMENTÁRIO	REFERÊNCIA
Solo	6,2 mg/kg*	Valor de prevenção	Resolução CONAMA n° 420/2009
	35 mg/kg*	VI cenário agrícola-APMáx	
	40 mg/kg*	VI cenário residencial	
	95 mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	0,2 µg/L	Padrão organolético	Portaria MS n.º 2914/2011
Água subterrânea	200 µg/L	VMP consumo humano - organolético	Resolução CONAMA n° 396/2008
Água doce	90 µg/L	VM (classes 1 e 2)	Resolução CONAMA n° 357/2005
Águas salinas e salobras	25 µg/L	VM (classes 1 e 2)	Resolução CONAMA n° 357/2005
Efluentes	0,84 mg/L	Padrão de lançamento	Resolução CONAMA n° 430/2011

\*peso seco; VI= valor de investigação; APMAX = área de proteção máxima; VPM = valor máximo permitido; VM = valor máximo

Fonte: Beltrano e Ciclano (1910).

Conforme verificado na Tabela 9, e como parâmetro de significância deste estudo, ressalta-se o padrão máximo para o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora no Brasil, conforme Resolução CONAMA n° 430 (BRASIL, 2011), é de 0,84 mg/L.

### 3.1.1 Xilenos

O xileno (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) é um hidrocarboneto aromático constituído por uma mistura de três isômeros: orto-xileno (*o*-xileno); meta-xileno (*m*-xileno) e para-xileno (*p*-xileno).

O xileno também é conhecido por seus sinônimos conforme Tabela 10.

**Tabela 10 – Xilenos: Nomeclatura IUPAC e seus sinônimos.**

XILENOS (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )		
Nomeclatura IUPAC	Sinônimos	Sinônimos
<i>o</i> - Xileno	1,2-dimetilbenzeno	1-2 metiltolueno
<i>m</i> - Xileno	1,3-dimetilbenzeno	1-3 metiltolueno
<i>p</i> - Xileno	1,4-dimetilbenzeno	1-4 metiltolueno

O xileno comercial geralmente é uma mistura com aproximadamente 20% do isômero orto, 40% do meta e 20% do para, com 15% de etilbenzeno e outras pequenas quantidades de hidrocarbonetos aromáticos. Os três isômeros também são utilizados

individualmente em diversos processos industriais, como na indústria química, plástica, de couro, solventes de tintas, em mistura da gasolina entre outros (CETESB, 2013d).

A principal via de exposição humana ao xileno é a inalatória, irritando olhos, pele e mucosas. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2013c), classifica os xilenos no Grupo 3 (evidência de câncer é inadequada para o ser humano e inadequada ou limitada para os animais experimentais).

Assim como outros hidrocarbonetos aromáticos de importância, o xileno também possui padrões de lançamento e os valores orientadores para qualidade ambiental conforme Tabela 11.

**Tabela 11 – Xileno: padrões e valores orientadores.**

XILENO - PADRÕES E VALORES ORIENTADORES			
MEIO	CONCENTRAÇÃO	COMENTÁRIO	REFERÊNCIA
Solo	0,13 mg/kg*	Valor de prevenção	Resolução CONAMA n° 420/2009
	25 mg/kg*	VI cenário agrícola-APMáx	
	30 mg/kg*	VI cenário residencial	
	70 mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	0,3 µg/L	Padrão organolético	Portaria MS n.º 2914/2011
Água subterrânea	300 µg/L	VMP Consumo humano	Resolução CONAMA n° 396/2008
Efluentes	1,6 mg/L	Padrão de lançamento	Resolução CONAMA n° 430/2011

peso seco; VI= valor de investigação; APMAX = área de proteção máxima; VPM = valor máximo permitido; VM = valor máximo

Fonte: adaptado (CETESB, 2013d)

O Ministério da Saúde, através da Portaria n° 2.914 (BRASIL, 2011), atribui, para água potável, o valor de 0,3 µg/L como padrão organolético, ou seja, provoca estímulos sensoriais que afetam a aceitação para o consumo humano, mas que não necessariamente implicam em risco para a saúde.

Entretanto, como um parâmetro de controle contido na Resolução CONAMA n° 430/2011 (BRASIL, 2011), o seu padrão de lançamento máximo é de 1,6 mg/L para qualquer fonte poluidora.

### 3.1.1 Volatilização

A volatilização é o processo onde os líquidos e sólidos vaporizam e escapam para a atmosfera, tendo envolvidos basicamente três passos, como escape para a interface, a difusão com a camada limite da superfície e a dispersão, conforme demonstrado na Figura 4 (TCHOBANOGLOUS; SCHROEDER, 1987).

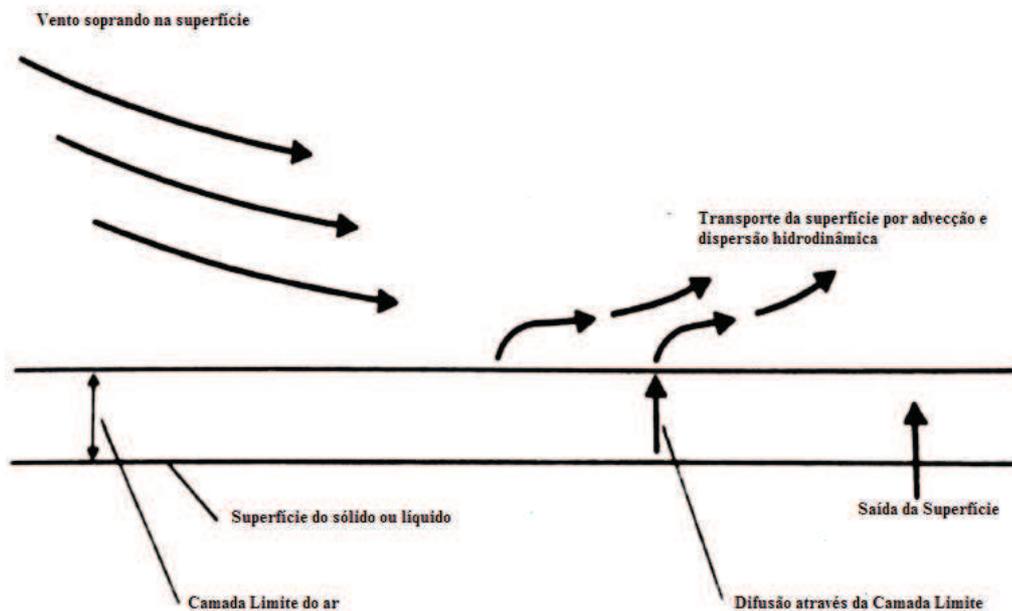


Figura 4 – Processos envolvidos na volatilização em um sistema aberto

Fonte: adaptado (TCHOBANOGLIOUS; SCHROEDER, 1987)

Um simplificado modelo usado para descrever a volatilização de contaminantes para meio ambiente pode ser verificado matematicamente através da Equação 3 (TCHOBANOGLIOUS; SCHROEDER, 1987).

$$r_c = K (C - C_s)$$

Equação 3

Onde:

$r_c$  = Taxa de massa transferida (vaporização),  $g/m^2.h$

$K$  = Coeficiente de transferência de massa,  $m/h$

$C$  = Concentração do contaminante,  $g/m^3$

$C_s$  = Saturação do contaminante,  $g/m^3$

Sendo  $C_s$  em função da pressão atmosférica. Se  $C > C_s$  a volatilização ocorre, no entanto se  $C < C_s$  verifica-se a ocorrência de mecanismos de sorção.

Sendo as substâncias volatilizadas na atmosfera, excluindo CO e o CO<sub>2</sub>, denominadas pelo termo COVs (Compostos Orgânicos Voláteis). A determinação dos COVs

requer não só a determinação de COVs totais, mas também a determinação de cada composto que faz parte da mistura complexa na atmosfera. Salienta-se que a presença dos COVs na atmosfera é datada desde o início da vida terrena, contudo as atividades humanas alteraram a atividade natural, sendo que os efeitos destas mudanças são sentidos fortemente na atualidade, revelando assim a falta do conhecimento dos processos fundamentais responsáveis pela dispersão, e como consequência drástica, a mudança da qualidade da atmosfera (AQUINO, 2006)

Na Tabela 12 é possível verificar os parâmetros de evaporação (25°C) para compostos orgânicos.

**Tabela 12 – Parâmetros de Evaporação para Compostos Orgânicos a 25°C**

<b>Parâmetros de Evaporação para Compostos Orgânicos a 25°C</b>				
<b>Composto</b>	<b>Massa Molecular (g/mol)</b>	<b>Solubilidade em água (g/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Pressão de Vapor (mmHg)</b>	<b>K (m/h)</b>
Benzeno	78	1780	95,2	0,144
Tolueno	92	515	28,4	0,133
<i>o</i> - Xileno	106	175	6,6	0,123

Fonte: adaptado (TCHOBANOGLIOUS; SCHROEDER, 1987)

Considerando poluentes contidos em efluente e/ou em áreas contaminadas, pode-se considerar a evaporação pela conversão da fase de vapor dos compostos químicos voláteis presentes para o ambiente.

Os Compostos Orgânicos Voláteis – COVs são liberados para atmosfera em função das características de alguns compostos, bem como a necessidade de se alcançar a concentração de equilíbrio com a atmosfera. Entretanto, as concentrações de COVs na atmosfera são extremamente baixas e a transferência dos compostos, geralmente, ocorre do efluente para a atmosfera (METCALF & EDDY, 2004).

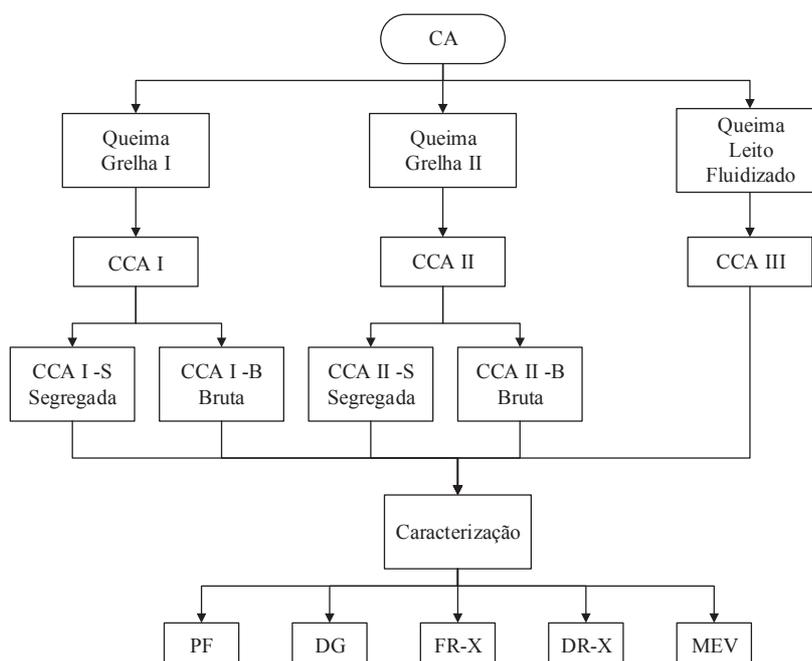
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental foi definido com o objetivo de avaliar o potencial uso de CCA proveniente de diferentes processos industriais e gerada a partir de processos de queima distintos, como adsorvente alternativo em sistema de filtração com pressão positiva, para remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) contido em efluente industrial petroquímico.

Para tal, a pesquisa foi dividida em cinco etapas:

- Etapa 1: obtenção e caracterização de diferentes CCAs, geradas a partir da queima da biomassa (CA) em reatores (forno) do tipo grelha e do tipo leito fluidizado;
- Etapa 2: Segregação e caracterização das cinzas;
- Etapa 3: Análise do efluente petroquímico, para os parâmetros BTEX e pH;
- Etapa 4: Pré-testes e domínio da técnica de cromatografia gasosa por chama de ionização e *headspace*;
- Etapa 5: Filtração em sistema de pressão positiva e análise da eficiência para remoção de BTEX.

A Figura 5 ilustra as etapas 1 e 2 empregadas no programa experimental aplicadas nesta pesquisa, enquanto descreve os ensaios e siglas utilizadas para identificação das análises necessárias para a execução do programa experimental.



**Figura 5 – Fluxograma do Programa experimental.**

**Tabela 13 – Identificação das análises de caracterização realizadas no procedimento experimental**

ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO			
Símbolos	Técnicas	Método	Referências
PF	Perda ao Fogo	NBR n.º 12653	(ABNT, 2014)
DG	Distribuição Granulométrica	CEMP n.º 81	(ABIFA,2003)
FRX	Fluorescência de Raios-x	Espectrometria de absorção Atômica	
DRX	Difração de Raios-x	Software Philips Analytical	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	Item 4.10	
CG	Cromatografia Gasosa	n.º 8260C adaptado	(EPA, 1996)

Conforme descrito no Capítulo de Revisão Bibliográfica, as condições de queima interferem nas propriedades físico químicas da CCA, desta forma optou-se pela utilização neste experimento, de cinzas obtidas por processos de queima disitintos onde se espera obter, de acordo com o *estado da arte* e a disponibilidade de CCA no estado do Rio Grande do Sul, a CCA com melhor desempenho. Desta forma, as cinzas obtidas para realização do programa experimental foram geradas a partir do uso como biomassa em duas empresas que possuem o forno do tipo grelha e uma empresa com o sistema de reator por leito fluidizado.

Ressalta-se que a comparação entre dois processos distintos e com o mesmo tipo de queima também é válida, uma vez que as condições operacionais variam, além de que poderá haver diferenciação entre as tecnologias empregadas na construção dos reatores do tipo grelha, sendo estas variações responsáveis pela geração de cinzas com características físico químicas distintas.

Após obtenção da CCA I B, CCA I S, CCA II B, CCA II S, CCA III, foi realizada a caracterização (PF, DG, FRX, DRX, MEV) das diferentes cinzas, bruta e segregada (passante na peneira 1,2 mm).

Após a etapa de segregação e caracterização, estas cinzas foram utilizadas como material filtrante alternativo para a remoção de BTEX em efluente Industrial petroquímico.

A obtenção dos resultados para análise da eficiência da adsorção foi realizada por cromatografia gasosa (CG) com Detector de Ionização de Chama (FID) acoplado ao equipamento Headspace Dinâmico Master DHS.

O número de ensaios praticados no procedimento experimental, de acordo com os tipos de cinzas, está descrito na Tabela 14.

**Tabela 14 – Número de ensaios praticados nas análises de caracterização.**

Material	Símbolo	Número de Ensaios				
		CCA I B	CCA I S	CCA II S	CCA II B	CCA III
CCA	PF	1	1	1	1	1
CCA	DG	1	1	1	1	1
CCA	FR-X	1	1	1	1	1
CCA	DR-X	1	1	1	1	1
CCA	MEV	1	1	1	1	1
EFLUENTE	CG	21	21	21	21	21

Conforme verificado na Tabela 14, foram realizadas 21 análises de cromatografia gasosa para cada tipo de cinza, tendo em vista que foram coletadas amostras, em triplicata, do efluente bruto, do passante inicial e de alíquotas de efluente nos seguintes volumes: 200, 300, 400, 500 e 700 mL.

Tais variações de volume, para a retirada de alíquotas, foram estabelecidas em função da capacidade máxima de armazenamento do Sistema de Filtração Positiva (1 litro). Foi delimitado a alíquota máxima para retirada de efluente passante em 700 mL, pois se observou nos testes preliminares que a partir deste volume a vazão do sistema ficava alterada significativamente. Ressalta-se também que parte do efluente ficou armazenado nas cinzas, não sendo possível a retirada do volume total inserido no sistema. Desta forma, com o

objetivo de observar o comportamento da eficiência ao longo da passagem do efluente se estabeleceu os volumes pelos quais seriam retiradas alíquotas de efluente passante.

**Tabela 15 – Sistema de Tratamento: quantidades de material, variáveis e n.º de testes propostos para o programa experimental.**

QUANTIDADE DE MATERIAL UTILIZADO NO EXPERIMENTO									
Efluente (L/teste)	CCA (g/teste)	N.º Testes	VARIÁVEL Taxa de aplicação	TOTAIS					
				Efluente	CCA I B	CCA I S	CCA II B	CCA II S	CCA III
1 L	45	3	4,5 kgf/cm <sup>2</sup>	15 L	135 g	135 g	135 g	135 g	135 g

Na Tabela 15, pode-se verificar a quantidade exata que foi necessária de materiais para os testes. Entretanto, para não se correr riscos da falta de material em função da possibilidade de repetições devido a algum problema experimental foi colocado um fator de segurança de 50%.

A seguir apresentam-se algumas observações de relevância metodológica:

- As amostras de CCAI e CCAII foram coletadas conforme as orientações contidas na NBR 10.007 (ABNT, 2004);

- A CCA III foi fornecida embalada pela empresa (saco de 25 kg), uma vez que a mesma comercializa com a finalidade da cinza de casca de arroz ser incorporada, como agregado, em matriz cimentícia/cerâmica.

#### **4.1 VARIÁVEIS NO PROGRAMA EXPERIMENTAL**

Com o objetivo de contemplar a verificação da eficiência da remoção de BTEX contido em um efluente petroquímico, através da utilização de cinza de casca de arroz como material adsorvente, em um sistema de filtração por pressão positiva, foram empregadas variáveis de controle, variáveis fixas, variáveis não controladas e variável resposta, as quais são apresentadas na sequência.

##### **4.1.1 Variáveis de controle**

As variáveis consideradas como de controle neste programa experimental são:

- Tipo de cinza de casca de arroz utilizada, sendo: CCA I B, CCA I S, CCA II B, CCA II S e CCA III

- Utilização de 1.000 mL de efluente industrial petroquímico, sendo coletadas amostras do efluente bruto e do efluente após passar pelo sistema de filtração em diferentes níveis (volumes), sendo eles: Bruto, Inicial, em 200 mL, em 300 mL, em 400 mL, em 500 mL e em 700 mL. Ressalta-se que para volumes superiores (até os 1.000 mL) não foi possível realizar a coleta, pois ocorre interferência significativa na vazão, bem como ocorre o armazenamento de efluente nas cinzas;
- Efluente petroquímico. Para todos os testes foi utilizado o mesmo efluente, cuja coleta ocorreu no mesmo dia e o mesmo ficou armazenado em câmara fria. A realização do experimento ocorreu durante o período de 15 dias do mês de janeiro de 2014. Salienta-se que não foi alterado/modificado o potencial hidrogeniônico ou mesmo a realização de diluição. Durante todo o experimento o efluente petroquímico ficou acondicionado em bombonas de 20 litros, devidamente fechadas, identificadas e sob refrigeração. De acordo com a necessidade do experimento uma nova unidade de armazenamento (bombona) era retirada de refrigeração e levada até o laboratório onde ocorreu o experimento. Todavia, devido possivelmente as perdas por volatilização (observada na diferença dos resultados para as amostras do bruto em cada teste), o efluente bruto não foi considerado uma variável fixa. Portanto, devido às variações da concentração de poluente, para cada passagem, o efluente foi considerado uma nova amostra.

#### 4.1.2 Variáveis fixas

As variáveis fixas são aquelas que permaneceram constantes durante o experimento, mas que podem ter influência na variável resposta.

- Pressão utilizada no sistema de filtração por pressão positiva fixada no nível de 4,5 kg.f/cm<sup>2</sup>, sendo esta pressão determinada nos pré-testes e justificada em capítulo futuro;
- Vazão de saída do sistema de filtração. O ajuste foi realizado manualmente de forma a ser por gotejamento lento (cerca de uma gota por segundo). A escolha da taxa objetivou o maior tempo de contato entre as cinzas e o

efluente, respeitando as limitações técnicas e operacionais do equipamento;

- Massa seca de 45 g de adsorvente alternativo (CCA) utilizado em todos os experimentos. A massa foi determinada em função da capacidade máxima de armazenamento do material adsorvente junto ao reservatório do sistema de filtração positiva;

#### **4.1.3 Variáveis não controladas**

O procedimento experimental teve como variável não controlada a temperatura e umidade do laboratório. Contudo, devido ao curto tempo de realização de cada experimento (aproximadamente 45 min), ao sistema de filtração ser em circuito fechado, bem como constante a temperatura do laboratório em 20°C, acredita-se que não ocorreram variações significativas.

#### **4.1.4 Variável resposta**

Como variável resposta, tem-se, em três níveis de controle, para cada tipo de cinza de casca de arroz estudada, a eficiência de remoção para o Benzeno, o Tolueno, o Etilbenzeno, o meta-Xilenos, o para-Xileno e o orto-Xileno.

### **4.2 SISTEMA DE FILTRAÇÃO COM PRESSÃO POSITIVA**

O sistema de filtração com pressão positiva utilizado neste estudo foi desenvolvido por Haack (2011). A escolha por este equipamento ocorre, em função da continuidade e aprofundamento dos estudos já iniciados nos laboratórios da UNISINOS.

A escolha pelo Sistema de Filtração por Pressão Positiva ocorre, principalmente, em função do tamanho e da distribuição dos grãos de CCA, uma vez que o uso de um sistema de filtração por ação da pressão gravitacional (coluna de água) tenderia a causar a colmatação e a diminuição da permeabilidade ao longo do experimento, ou seja, haveria inconstância na variável “tempo de retenção” do efluente no sistema, dificultando o controle, além de poder ocorrer variação da vazão.

Desta forma, para melhor o controle do experimento e evitar a ocorrência da colmatação do meio filtrante, foi adotado um sistema de filtração com pressão positiva, bem como verificação da influência da segregação.

O desenho esquemático em vista frontal, Figura 6, e em corte, Figura 7, podem ser analisados a seguir.

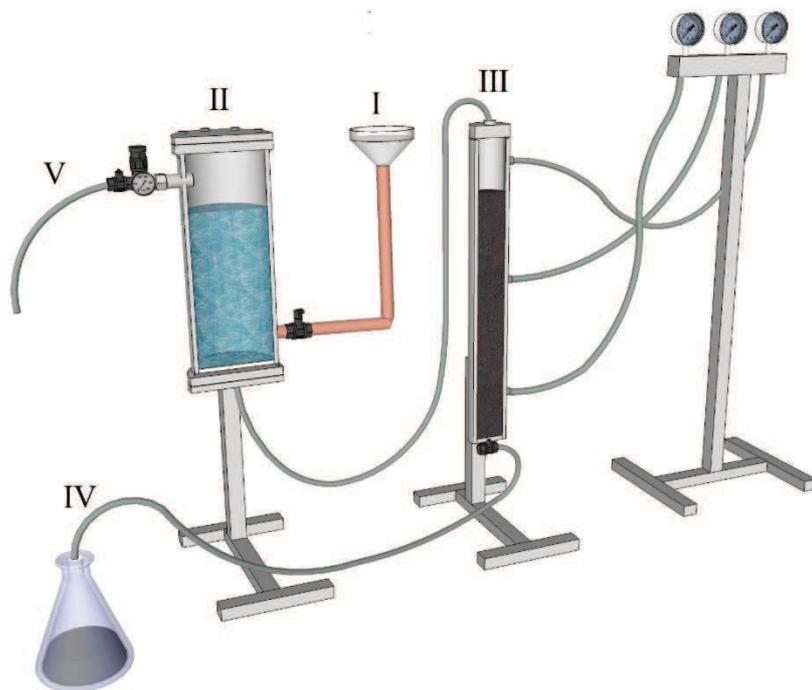


Figura 6 – Desenho esquemático do sistema de filtração positiva. Onde: I= entrada o efluente; II= Vaso de armazenamento de efluente sob pressão; III= local contendo a cinza; IV= saída do efluente após passar pelo sistema de filtração; V= Entrada de ar no Sistema de Filtração



Figura 7 – Desenho esquemático do sistema de filtração positiva – vista em corte

Portanto, de acordo com as figuras apresentadas, o cilindro de maior diâmetro é o local onde o efluente pretoquímico (contaminado por BTEX) é colocado e pressurizado para que possa permear sobre o meio filtrante, enquanto o cilindro de menor diâmetro é onde o meio filtrante (CCA) é colocado.

Na figura Figura 8, observa-se a imagem real do equipamento utilizado.



**Figura 8 – Sistema de filtração positiva**

Para o controle da vazão no sistema existe na saída do cilindro de maior diâmetro um regulador manual de vazão. A regulagem da vazão é um fator de significativa importância, uma vez que influi diretamente no tempo de contato entre o soluto e o sorvente e, por consequência, no mecanismo de adsorção.

O sistema possui três manômetros com marcação de pressão máxima de 7,0 kg.f/cm<sup>2</sup> e com aproximação de 0,2 kg.f/cm<sup>2</sup>. A existência de três manômetros ocorre em função da necessidade de verificação de possíveis quedas de pressão devido às perdas de carga. A avaliação desta característica é importante para determinar a viabilidade, pois através da análise da perda de carga obtém-se a energia necessária para que o efluente flua sobre o leito.

Apenas um dos três manômetros foi calibrado (Certificado de Calibração n.º 3770/2011), pois os outros dois foram validados por comparação com o calibrado (HAACK, 2011).

### 4.3 ORIGEM DA CCA INDUSTRIAL

As CCAI, CCAII e CCAIII utilizadas neste trabalho são provenientes de Indústrias do estado do Rio Grande do Sul que utilizam a casca de arroz como biomassa para geração de energia térmica ou termoelétrica.

A coleta das cinzas ocorreu entre os meses de setembro e outubro do ano de 2013.

### 4.4 CARACTERÍSTICA DOS PROCESSOS DE QUEIMA DE CADA CINZA ESTUDADA

As características descritas a seguir foram informadas pelas três diferentes empresas, sendo duas cujo processo de queima ocorre por grelha e uma por leito fluidizado. Ressalta-se que as geradas a partir da queima por grelha foram coletadas diretamente do silo de armazenamento de cinzas. Entretanto, tal operação não foi possível na obtenção de cinza pela empresa com tipo de queima por leito fluidizado, uma vez que o processo operacional não permitia.

Na Figura 9, apresenta-se o fluxograma do processo de queima por grelha, enquanto na Figura 10 é apresentado o fluxograma do processo de queima por leito fluidizado.

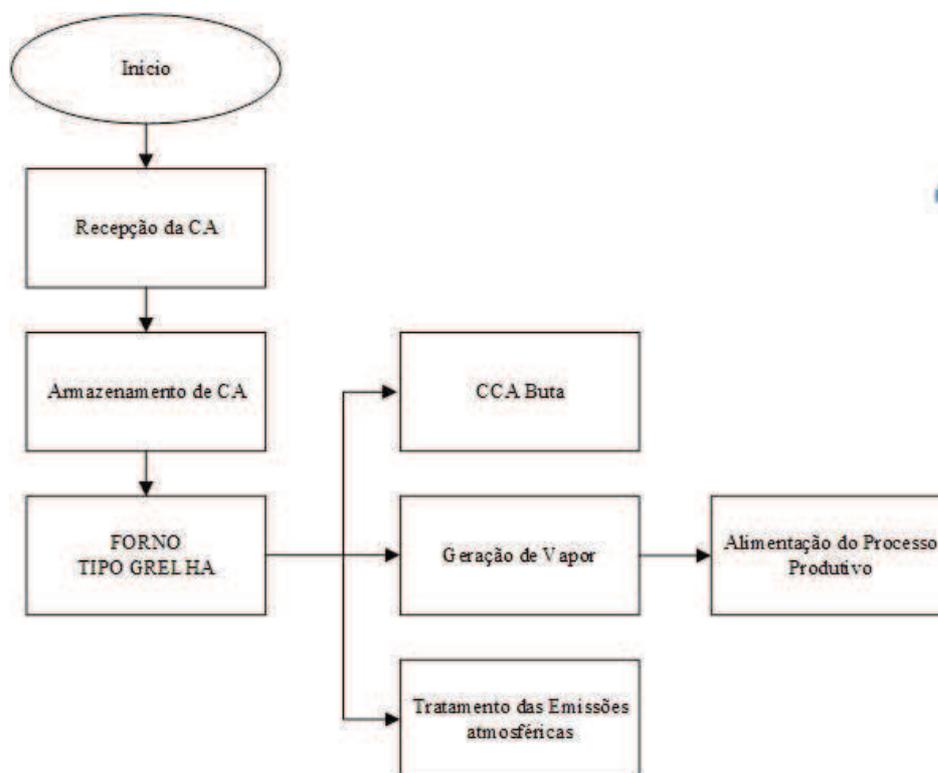
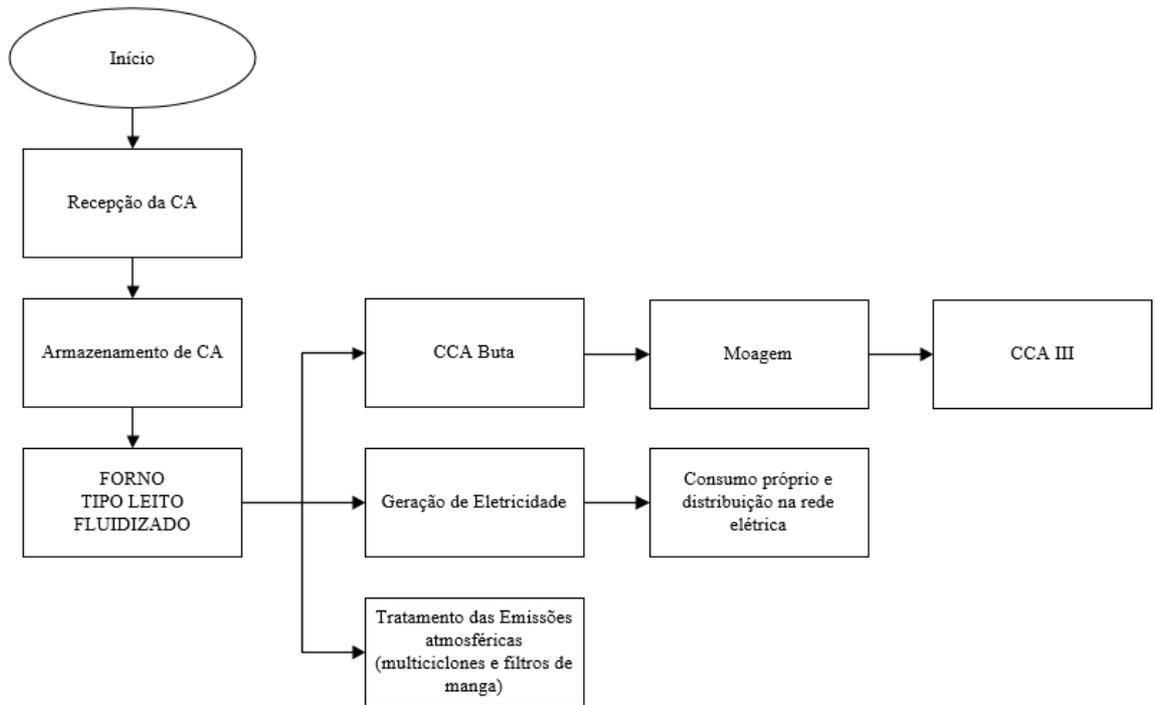


Figura 9 – Fluxograma do processo de queima da CA por grelha.



**Figura 10 – Fluxograma do processo de queima da CA por leito fluidizado**

A CCA III por leito fluidizado foi fornecida pela empresa na forma processada (moída), tendo em vista que a empresa comercializa estas cinzas como coproduto para a inserção na fabricação de telhas.

Grelha I (CCA I):

Tipo de forno: Grelha deslizante, em um sistema contínuo de alimentação automatizada, modulada de acordo com a pressão de vapor da caldeira.

Temperatura de Queima: Oscila entre 600°C e 700°C

Grelha II (CCA II):

- Tipo de forno: Grelha deslizante móvel inclinada;
- Temperatura de Queima: Oscila entre 780 °C a 840 °C, dependendo da injeção do excesso de ar (basicamente ar secundário);

Leito Fluidizado (CCA III):

- Tipo de forno: Leito Fluidizado;

- Temperatura de Queima: aproximadamente 700 °C;

#### **4.5 SEGREGAÇÃO DAS CINZAS**

A segregação granulométrica foi realizada em um agitador por peneiras (máquina vibratória e peneiras quadradas), por cinco minutos, em peneira de 1,2 mm.

O processo de segregação é importante neste experimento, pois as frações não passantes na peneira 1,2 mm apresentam frações indesejadas, como contaminações e casca de arroz não queimada, causando interferência na capacidade de adsorção do material.

A metodologia utilizada para escolha da granulometria de 1,2 mm se baseia no estudo desenvolvido por Kieling (2009), e em função de que esta metodologia pode ser facilmente instalada em centrais geradoras antes do armazenamento temporário da CCA em silos (CALHEIRO, 2011).

#### **4.6 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA**

A Distribuição Granulométrica (DG) foi determinada pelo método de granulometria de difração a laser, com o objetivo de se identificar o tamanho médio das partículas.

Foi adotada a metodologia CEMP 081- Determinação da distribuição granulométrica e módulo de finura (ABIFA, 2003), pois esta apresenta doze peneiras na sua metodologia, gerando resultados com maior detalhamento em relação à norma NBR NM 248 – Agregado – Determinação da composição granulométrica (ABNT, 2003).

Utilizou-se o agitador de peneiras pequeno tipo magnético, marca Bertel Ltda., localizado no Laboratório de Materiais de Construção, na Universidade do Vale do Rio dos Sinos, por um período de quinze minutos. A parcela de massa retida em cada peneira foi transferida para um Becker de 100 mL e quantificada em balança semi-analítica, marca Bel Engineering, no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais, na Universidade do Vale do Rio dos Sinos. O ensaio foi realizado em duplicata. E o resultado é a média das porcentagens encontradas em cada via.

Ressalta-se que na impossibilidade de análise da CCA III, em função dela ser moída e, portanto, com uma uniformidade granulométrica de partículas pequenas, foi realizada a distribuição granulométrica a laser para esta amostra.

#### **4.7 PERDA AO FOGO**

A Perda ao Fogo (PF) é a técnica que quantifica a matéria orgânica existente na amostra (carbono disponível e impurezas).

A intenção de se obter dados referentes à quantidade de matéria orgânica existente na amostra é verificar a tendência da queima da casca de arroz na indústria, pois a elevação da quantidade de matéria orgânica na CCA, se houver, indicará a não utilização da capacidade total de geração de energia da biomassa, causada, geralmente, pela má qualidade do método de queima e/ou aos problemas operacionais no método utilizado, por exemplo, a alimentação e o tempo de permanência da casca no forno.

Ressalta-se, portanto, que quanto maior for o resultado para PF maior será a quantidade de impurezas e/ou de carbono residual existente na amostra de CCA. Kieling (2009) e Calheiro (2011) utilizaram CCA proveniente de uma empresa que queimava a CA através de grelha e obtiveram valores de 7,7% e 7,9% (PF para CCA bruta), respectivamente. Outros resultados para PF em diferentes pesquisas podem ser verificados na Tabela 2.

A análise foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física e no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais na Universidade do Vale do Rio dos Sinos conforme norma CEMP n.º 120 (ABIFA, 2003).

#### **4.8 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

O ensaio de Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica de análise não-destrutiva que determina qualitativamente e quantitativamente os elementos existentes em uma amostra.

A avaliação da composição da CCA é muito importante para o andamento da pesquisa, pois através dela é possível verificar tanto a existência e a proporção de materiais com potencial reativo, como a existência de possíveis materiais contaminantes.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de fluorescência de Raios-X por energia dispersiva, marca EDX 720 HS – Shimadzu do Brasil Comércio LTDA, existente no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais.

#### **4.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

A Difração de Raios-X (DRX) identifica a composição mineralógica do material, apresentando de forma qualitativa a existência de fases cristalinas de uma substância, sendo identificados pela presença de picos no difratograma.

Tal característica é importante, pois existem diferenças significativas de propriedades entre os materiais cristalinos e não-cristalinos que possuem a mesma composição química. As fases cristalinas são caracterizadas por possuírem estrutura bem definida, ou seja, os átomos, íons, ou moléculas estão situados numa disposição tridimensional bem definida e repetitiva, com cada átomo ligado ao seu vizinho mais próximo. Enquanto os sólidos não-cristalinos ou amorfos não possuem um arranjo regular e sistemático ao longo de cadeias atômicas relativamente grandes (CALLISTER, 2007).

Na análise do difratograma, desvios entre 15 e 30 graus são indicativos da amorficidade do material (TASHIMA, 2006 apud CALHEIRO, 2011)

Para realização da análise de DRX é necessário que a amostra apresente granulometria inferior a 0,075 mm (CALHEIRO, 2011). Desta forma a CCA foi moída em gral de ágata até que a mesma atingisse tamanho uniforme e passante na peneira nº 200 da ABNT NBR 11579:2012, ou seja, com abertura de malha de 0,075mm.

As análises de Difração de Raio X foram realizadas junto ao Laboratório de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul no equipamento Goniômetro modelo D500 da marca Siemens. Enquanto a interpretação para a identificação de fases e análises cristalográficas foram realizadas no programa computacional PANalytical X'Pert HighScore Plus, versão 3.0.

#### **4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de análise que gera imagens de alta resolução e elevada profundidade de foco (MALISKA, 2013?). Baseia-se na emissão de um feixe de elétrons, pelos quais são incididos sobre uma amostra provocando a emissão de sinais relacionados com a interação entre o feixe de elétrons e a amostra (SILVA, 2004).

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil usado para análise microestrutural de materiais sólidos, com resolução na ordem de 2 a 5 nm (20 – 50 A°) e 1 nm (10 A°) (MALISKA, 2013?).

Neste estudo foram analisadas por MEV as amostras de CCA I B, CCA I S, CCA II B, CCA II S e CCA III.

O imageamento das amostras, sem umidade, foi feito em alto vácuo com detecção de elétrons secundários e elétrons retroespalhados (BDS).

O aparelho utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura da fabricante Zeiss, modelo EVO MA15 Zeiss, localizado no Instituto Tecnológico de Micropaleontologia (itt Fossil), na Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

#### **4.11 CROMATOGRAFIA GASOSA**

A cromatografia é uma das técnicas analíticas mais importantes, tendo em vista que ela permite a separação e subsequente análise qualitativa e quantitativa de misturas complexas, desde que as amostras sejam voláteis ou solúveis em um solvente específico (MEYER, 2005).

Esta envolve a separação de misturas de uma amostra (ou extrato da amostra) por interação dos seus componentes entre uma fase móvel (gás de arraste) e uma fase estacionária (líquido ou sólido), onde a fase móvel não interage com a amostra, sendo o gás de arraste o responsável pelo carregamento através da coluna.

O objetivo do uso da Cromatografia Gasosa é verificar qualitativamente e quantitativamente a presença de BTEX na amostra de efluente bruto e em amostras de efluente após sua passagem pelo meio filtrante (CCA) no sistema de filtração por pressão positiva.

As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais, sala 6D113 da UNISINOS.

O Cromatógrafo Gasoso (CG) com Detector de Ionização de Chama (FID) utilizado no experimento é da marca DANI, sendo Acoplado ao CG-FID foi utilizado um equipamento Headspace Dinâmico Master DHS da mesma marca.

De acordo com o manual de operação do equipamento, disponibilizado pelo fabricante, a sensibilidade do equipamento está relacionada com a afinidade de cada substância com os elétrons, uma vez que a capacidade de captar elétrons depende dos átomos, grupos e estruturas da molécula. Contudo o mesmo informa que para os hidrocarbonetos o fator de resposta é igual a 1, sendo a rampa de captura em  $10^6$ .

O DHS dinâmico é um sistema de alta sensibilidade, se comparado a um HS estático, pois é cerca de cem vezes mais sensível, e as amostras são posicionadas individualmente em *vials*. Ele é usado geralmente nas questões ambientais para auxiliar na

análise de compostos orgânicos voláteis em água, efluentes, lodo e solos. Também é usado no controle de qualidade de aromas e fragrâncias (Caracterização de espécies), análise de produtos ao consumidor (Residual de solventes em embalagens de alimentos), Farmacêutica (Traços de impurezas em ingredientes farmacêuticos) e Biomonitoramento e Toxicologia (Hidrocarbonetos aromáticos em urina e benzeno em sangue).

A coluna utilizada foi da marca DANI DN-WAX – código 9414.116.778 – com as seguintes características: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25  $\mu\text{m}$  da espessura do filme, 40°C de limite inferior de temperatura e 250 °C de limite superior de temperatura.

As condições de uso da coluna, de acordo com o fabricante, para que seja realizado um correto fluxo de gás na coluna são: Temperaturas iniciais entre 40-60°C. Rampa: 2-4°C/min.

O método utilizado para realização das análises foi uma adaptação da metodologia sugerida pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA, através do método n.º 8260C. A modificação no método sugerido pela EPA foi necessária, principalmente, devido às condições da coluna utilizada e uma melhor qualidade do cromatograma.

Desta forma as condições finais utilizadas foram: Gás de arraste - Nitrogênio; taxa de fluxo - 0.9 mL/min; temperatura do injetor - 200°C, temperatura do detector - FID, 280°C, Split ratio 1:50; temperatura inicial de 40°C, isoterma de 1 min, 4°C/min até 70 °C, isoterma de 2 min, 4°C/min, 82°C, 50°C/min, até 220°, para um volume injetado de amostra de 1  $\mu\text{L}$ .

No cromatógrafo é possível variar a amplitude da dinâmica do detector de acordo com a necessidade utilizada. Tal variação, para este equipamento, pode ser realizada em três níveis de intervalo (range 1, 10 e 100), ou seja, para cada um dos três intervalos o sinal do detector é aumentado dez vezes, em comparação com o nível anterior.

Esta escolha do range é fundamental para que todos os picos de interesse estejam dentro da escala do cromatograma.

Desta forma, a curva foi composta, de acordo com o método proposto, em condição de range 1 para as concentrações entre 0,01 mg/L e 1,0 mg/L.

A identificação e quantificação das substâncias (BTEX), obtidas pelo DHS CG-FID, bem como o gerenciamento do DHS e do CG-FID foram realizadas com o software para o sistema computacional Windows Clarity™ versão 4.0.04.987.

#### 4.12 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras foi dividida em (a) composição da curva de calibração para BTEX; (b) preparação do efluente bruto e (c) preparação do efluente passante. A preparação de todas as soluções foi realizada em capela, no menor tempo possível, para evitar a volatilização das substâncias, observando a qualidade da preparação.

Observa-se também que o efluente bruto ficou armazenado em câmara fria localizada no Laboratório de Análise Ambiental.

##### Composição da curva de calibração para BTEX:

Para composição da curva de calibração para BTEX foram utilizados os reagentes: Etilbenzeno da marca Fluka Analytical P.A. 98%; Benzeno e Tolueno P.A. ACS 99,5% da marca Vetec Química Fina; Xileno P.A. (mistura de isômeros), marca Grupo Química Industrial LTDA.

Foi realizada a diluição individual de 60µL Benzeno, 60µL de Tolueno, 60µL de Etilbenzeno e 60µL de Xileno em metanol PA ACS ISO Reag. Ph Eur (CH<sub>3</sub>OH; M: 32,04 g/mol; marca: MERCK) em um balão volumétrico de 50 mL. O objetivo desta diluição foi a preparação de uma solução padrão de BTEX com 1.000 mg/L. Posteriormente, para obtenção de uma solução de 100 mg/L, foi transferido 1mL da solução padrão para um balão volumétrico de 10 mL, completado com metanol.

A partir da solução de 100 mg/L, foram estabelecidas as concentrações para definição dos pontos da curva de calibração, de acordo com os limites máximos e mínimos de concentração esperada na amostra do efluente bruto e tratado.

As concentrações definidas para determinação dos pontos da curva de calibração foram 0,1 mg/L; 0,3 mg/L; 0,5 mg/L; 0,8 mg/L; 1,0 mg/L; 1,5 mg/L; 2,0 mg/L; 2,5 mg/L; 3,0 mg/L; 4,0 mg/L; 5 mg/L; 7 mg/L e 10 mg/L.

As concentrações supracitadas foram transferidas para *vials* individuais em solução NaCl super saturada a 40% (NaCl, marca: MERCK, M: 58,44 g/mol). A função da solução salina é fazer com que haja desprendimento dos voláteis da solução com maior facilidade.

Para cada reagente foi utilizada micropipeta de alta precisão, conforme padrões internacionais ISO 8655 (marca: MAXIPETTE, modelo: MX-1000 para volumes entre 100-

1000  $\mu\text{L}$  e modelo: MXA-100 para volumes entre 10-100  $\mu\text{L}$ ), sendo utilizadas para todas as pipetagens ponteiiras descartáveis.

#### Efluente petroquímico bruto:

O efluente petroquímico bruto (cerca de 5 mL) foi transferido do frasco (armazenado em câmara fria) para um *vial* contendo 10 ml de solução de NaCl super saturada a 40% (NaCl, marca: MERCK, M: 58,44 g/mol).

#### Efluente petroquímico passante no Sistema de Filtração:

O efluente tratado (cerca de 5 mL) foi transferido, a cada variação de tempo, diretamente para o *vial* contendo 10 ml de solução de NaCl super saturada a 40% (NaCl, marca: MERCK, M: 58,44 g/mol). O objetivo da transferência direta para o *vial* é diminuir as possíveis perdas por volatilização que poderiam ocorrer no caso da transferência do efluente filtrado para um balão volumétrico.

### **4.13 PRÉ TESTES NO SISTEMA DE FILTRAÇÃO**

Esta etapa foi de significativa importância, uma vez que teve dois objetivos principais. O primeiro foi a validação das cinzas, observando o comportamento destas junto ao sistema de filtração positiva, com a utilização de água, enquanto o segundo foi dependente da resposta do primeiro e teve o objetivo de validar, através de testes e análises cromatográficas, a pressão de trabalho no sistema durante todo o programa experimental.

#### **4.13.1 Pré teste I: Validação das cinzas**

Esta etapa foi considerada fundamental e determinante para o procedimento experimental proposto, pois as cinzas possuem diferentes tamanhos de partículas predominantes e, devido à pressão positiva do sistema e as características construtivas do equipamento, as cinzas podem se deslocar do leito de filtração para o lado externo, junto ao efluente, sendo um fator limitante para o uso destas no Sistema de Filtração Positiva,

Com o objetivo de minimizar este fator foram construídos filtros (envelopamento), com auxílio de tecido TNT, reduzindo desta forma a possibilidade da redução do meio filtrante para o ambiente externo.

Para cada CCA e para cada teste foram utilizados filtros distintos reduzindo desta forma qualquer interferência de contaminação dos testes anteriores.

#### **4.13.2 Pré teste I: Determinação da pressão de trabalho**

Haack (2011), desenvolvedor do sistema de filtração positiva concluiu em seu estudo, após testar diferentes pressões que a faixa de pressão ideal para remoção de 100% dos hidrocarbonetos, através de análise de cromatografia, analisando os hidrocarbonetos totais do Petróleo (*TPH*), ocorreu na pressão de 4kg.f/cm<sup>2</sup>.

Segundo Haack (2011), a eficiência de 72,9% para a remoção hidrocarbonetos quando aplicado no ensaio de 1kgf/cm<sup>2</sup>, de 74,1% quando aplicado no ensaio de 2kgf/cm<sup>2</sup>, chegando a 100% de eficiência na pressão de 4kg.f/cm<sup>2</sup>.

Todavia, esta pesquisa pretende analisar de forma mais aprofundada, para os parâmetros BTEX, com a utilização de cinzas distintas e com efluente industrial específico. Desta forma a repetição de testes em pressões diferentes foi um fator importante e decisório para o experimento.

#### **4.14 GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS GERADOS NO EXPERIMENTO**

Todos os resíduos sólidos e efluentes gerados durante os experimentos foram gerenciados (quantificados e classificados) de forma a atender na íntegra os procedimentos internos do laboratório, do Sistema de Gestão Ambiental – SGA da UNISINOS e requisitos legais aplicáveis.

## 5 APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir da metodologia descrita para o desenvolvimento do programa experimental desenvolvido neste trabalho.

### 5.1 PRÉ TESTES NO SISTEMA DE FILTRAÇÃO

Os pré testes tiveram os objetivos:

(a) de verificar a possibilidade de utilização das cinzas geradas nos três diferentes processos no sistema de filtração por pressão positiva proposto e;

(b) determinar a pressão de trabalho que foi empregada durante a realização do experimento.

#### 5.1.1 Pré teste I: Validação das cinzas

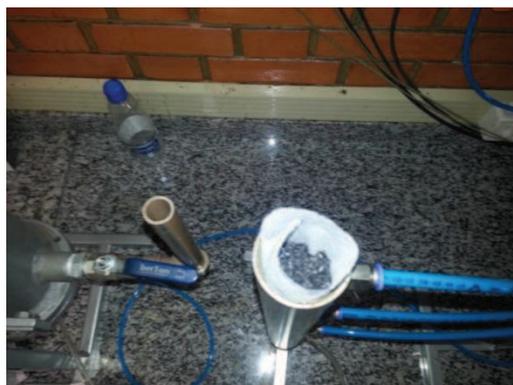
A função dos pré-testes foi verificar o comportamento das diferentes cinzas de casca de arroz, geradas a partir de processos distintos, no filtro de pressão positiva, com a utilização de água deionizada.

Para evitar o entupimento do sistema, bem como o deslocamento da CCA para a saída do equipamento foram utilizados filtros de tecido TNT, conforme Figura 11.



**Figura 11 – Filtro de tecido TNT utilizado no sistema de tratamento**

A disposição base da CCA no sistema de filtração pode ser verificada na Figura 12.



**Figura 12 – CCA disposta no sistema.**

As cinzas geradas no processo I e no processo II tiveram o comportamento esperado, entretanto a cinza obtida por leito fluidizado, denominada CCA III, demonstrou-se inviável para a utilização no sistema de filtração positiva, devido ao tratamento (moagem) que a mesma recebe após a queima da casca na própria indústria onde a mesma é gerada. Praticamente toda a CCA III se tornou passante no sistema, não ficando retida no sistema de filtração, mesmo com a utilização do filtro de TNT.

Na Figura 13, é possível verificar a coloração escura da água deionizada após passagem pelo sistema de filtração com a CCA III.



**Figura 13 – Coloração da água deionizada após passagem na CCA III, demonstrando a inviabilidade técnica, para o sistema adotado, de uso.**

Verificou-se que com o aumento da pressão submetida ao sistema de filtração a quantidade de material passante (CCA III) aumentava.

Portanto, devido à execução da etapa de pré-testes, foi excluída a utilização da CCA III, gerada a partir do processo de queima por leito fluidizado, da pesquisa em função dela não ficar contida no vaso de armazenamento de adsorvente.

### 5.1.2 Pré teste II: Determinação da pressão de trabalho

Tendo em vista as delimitações da pesquisa, foi necessário determinar a pressão de trabalho, uma vez que esta é uma variável fixa.

Para tal foram selecionadas amostras de 45g cada de CCA I B, sendo estas submetidas ao contato com o efluente petroquímico no sistema de tratamento de efluentes sob as seguintes pressões: 1.2 Kg.f/cm<sup>2</sup>; 1.5 Kg.f/cm<sup>2</sup>; 2.0 Kg.f/cm<sup>2</sup>; 4.0 Kg.f/cm<sup>2</sup>; 4.5 Kg.f/cm<sup>2</sup>; 5 Kg.f/cm<sup>2</sup>.

De acordo com os resultados, o melhor comportamento e eficiência de tratamento ocorreu para a CCA I B sob pressão de 4,5 Kg.f/cm<sup>2</sup>.

**Tabela 16 – Concentração de BTEX para CCA I B a pressão de 4,5 kg.f/cm<sup>2</sup>**

	Concentração de BTEX (µg/L) - CCA I B											
	Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		Xilenos					
							para-		meta-		Orto-	
	Concentração (µg/L)	Eficiência (%)	Concentração (µg/L)	Eficiência (%)	Concentração (µg/L)	Eficiência (%)	Concentração (µg/L)	Eficiência (%)	Concentração (µg/L)	Eficiência (%)	Concentração (µg/L)	Eficiência (%)
<b>Bruto</b>	665	0,00	358	0,00	19	0,00	89	0,00	192	0,0	397	0,00
<b>Inicial</b>	106	84,1	34	90,50	4	78,95	13	85,39	21	89,1	52	86,90
<b>200 ml</b>	84	87,4	25	93,02	5	73,68	13	85,39	19	90,1	49	87,66
<b>300 ml</b>	48	92,8	12	96,65	5	73,68	0	100,00	13	93,2	36	90,93
<b>400 ml</b>	90	86,5	26	92,74	4	78,95	12	86,52	15	92,2	42	89,42
<b>500 ml</b>	110	83,5	32	91,06	5	73,68	13	85,39	19	90,1	52	86,90
<b>700 ml</b>	0	100,0	0	100,00	0	100,00	0	100,00	0	100,0	0	100,00

Conforme Tabela 16, para a pressão supracitada, a pressão de 4,5 kg.f/cm<sup>2</sup> a CCA I B se demonstrou um bom adsorvente alternativo, chegando à eficiência de 100% para remoção de BTEX.

Outro fator positivo em trabalhar com a pressão de 4,5 kg.f/cm<sup>2</sup> foi a facilidade do controle constante da vazão, pois, nas pressões de 1,2 e de 2,0 kg.f/cm<sup>2</sup>, no decorrer do tempo a vazão não permanecia contante, sendo difícil o controle manual deste parâmetro no equipamento. Acredita-se que a variação da vazão ocorreu provavelmente em função da colmatação das cinzas ao longo do tempo.

Não obstante, observa-se que a partir da pressão de 5 kg.f/cm<sup>2</sup> ocorreram pequenos vazamentos no sistema, facilmente contidos.

Contudo, por se tratar de substâncias perigosas (devido à presença de BTEX e outras substâncias não avaliadas nesta pesquisa), pela limitação técnica do equipamento (principalmente pelas dimensões e capacidades de suporte, sem a observância de vazamentos) e pelo bom resultado apresentado para a pressão 4,5 kg.f/cm<sup>2</sup>. Adotou-se a pressão de 4,5 kg.f/cm<sup>2</sup> para a realização de todo o experimento.

## 5.2 SEGREGAÇÃO

Os resultados das cinzas provenientes dos processos I, II e III podem ser verificados na Figura 14, Figura 15 e Figura 16 – CCA III

, respectivamente.

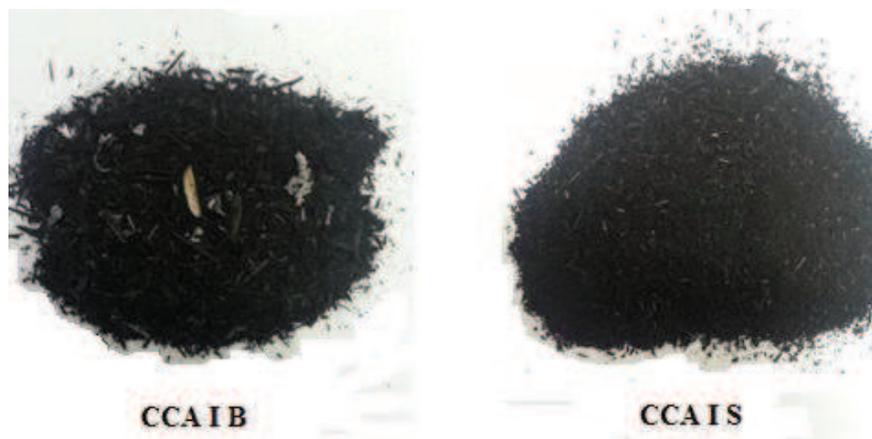


Figura 14 – CCA I B e CCA I S.

Conforme verificado na Figura 14, a CCA I B, geradas no processo I (queima por reator tipo grelha), possui cascas de arroz não queimadas, bem como uma distribuição granulométrica não uniforme. Para esta cinza a segregação cumpriu a função proposta inicialmente por Kieling (2009), reduzir as frações indesejadas, como cascas não queimadas e possíveis contaminantes. Após a segregação a CCA I S se apresentou uniforme e com uma redução expressiva das fração indesejadas.

A Figura 15 demonstra a CCA II B e a CCA II S, geradas a partir do processo II (queima em reator tipo grelha), demonstra-se com o mesmo aspecto visual, não tendo uma diferenciação expressiva após a etapa de segregação.



Figura 15 – CCA II B e CCA II S.

Em comparação a CCA I B, a CCA II B, gerada pelo processo II, não apresentou frações de cascas não queimadas, desmonstrando que, provavelmente, o processo de queima

II tenha tido um melhor controle e constância no gradiente de temperatura, gerando desta forma um melhor aproveitamento da biomassa (casca de arroz).

Tal comportamento pode ser confirmado através da análise dos resultados para Perda ao Fogo onde ambas cinzas obtiveram resultados aproximados, sendo 6,13 e 6,20 para CCA II B e CCA II S, respectivamente.

#### **A Figura 16 – CCA III**

apresenta a CCA III, gerada no processo III (queima por reator tipo leito fluidizado), e submetida ao processo de moagem após a queima da biomassa. Conforme verificado na Figura apresentada, a CCA III se apresenta na forma de um pó bastante fino.



**Figura 16 – CCA III**

Portanto, de acordo com as características granulométricas da CCA III não foi possível (necessário) realizar a segregação, uma vez que todas as partículas eram passantes na peneira 1,2 mm.

### **5.3 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA**

Nas figuras 17 a 21 são apresentados os resultados das análises de distribuição granulométrica observadas nas amostras.

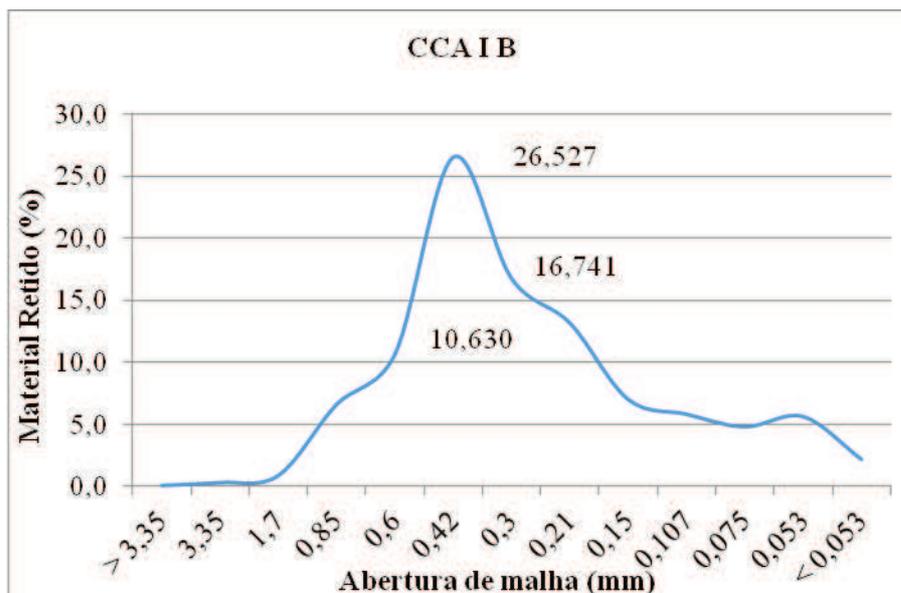


Figura 17 – Distribuição granulométrica da CCA I B.

Conforme observado na Figura 17, a fração retida na peneira 0,6 mm representou 10,63% da massa, enquanto a retida na peneira 0,42 mm representou 26,53% da massa da amostra, e a fração retida na peneira 0,3 mm representou 16,74% da amostra analisada. Observa-se que nas peneiras 3,35 mm, 1,7 mm e 0,85 mm ficaram retidos, respectivamente, 0,26%, 0,83% e 6,59 %, representando desta forma as frações indesejáveis, como cascas não queimadas.

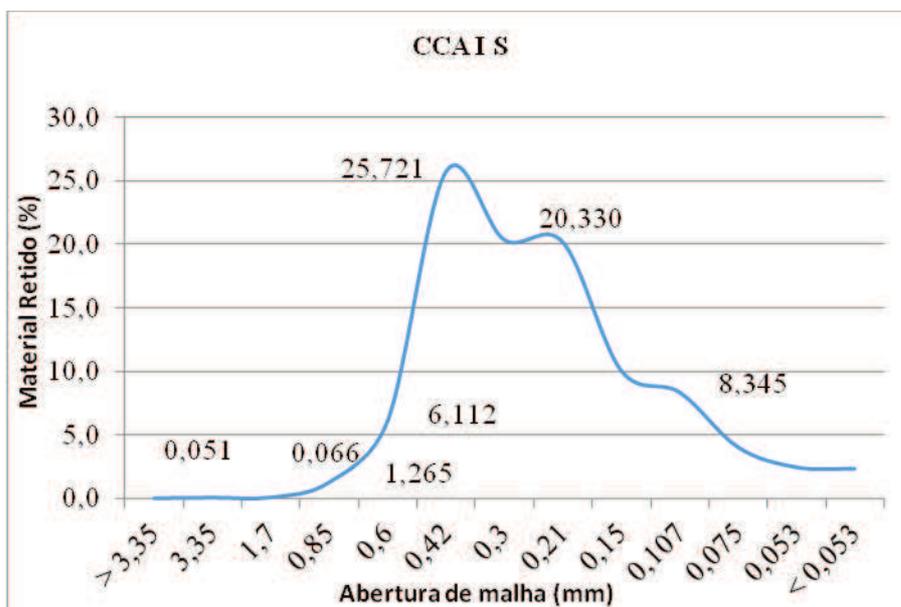


Figura 18 – Distribuição granulométrica da CCA I S.

Na Figura 18, observa-se a cinza segregada, com 25,721% da massa retida na abertura da malha com 0,42 mm, e cujas frações indesejadas (partículas com tamanho superior a 2 mm) foram retiradas. Para as peneiras 3,35 mm e 1,7 mm ficaram retidos,

respectivamente, 0,051% e 0,066% demonstrando a influência positiva da segregação, na retirada das frações maiores, quando comparado à CCA I B.

Na Figura 19 e na Figura 20, verifica-se certa homogeneidade entre as CCA II B e CCA II S. Tal similaridade é justificada em função do controle da queima da casca existente no processo II. Desta forma não ocorreu significativa variação do comportamento na distribuição granulométrica devido à segregação.

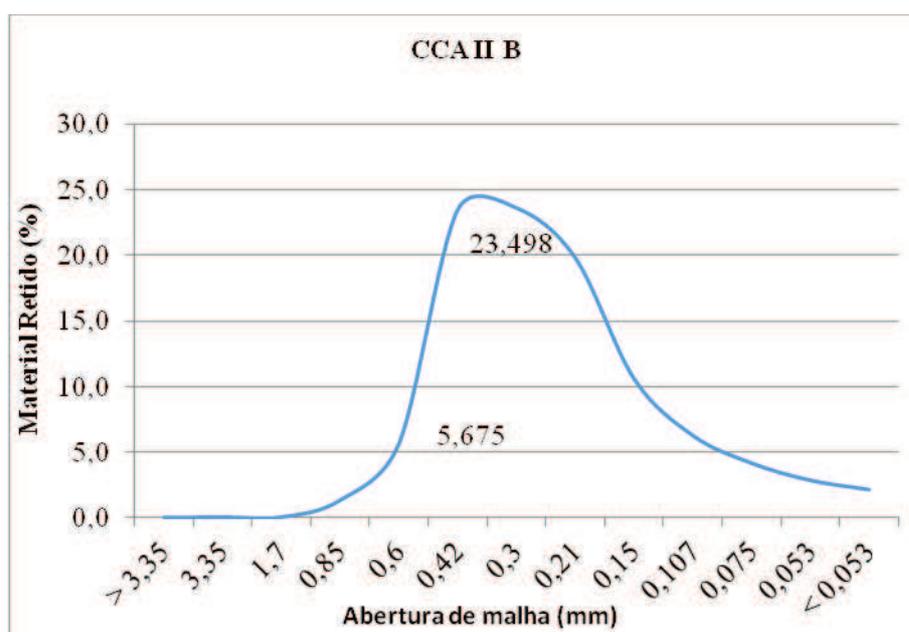


Figura 19 – Distribuição granulométrica da CCA II B.

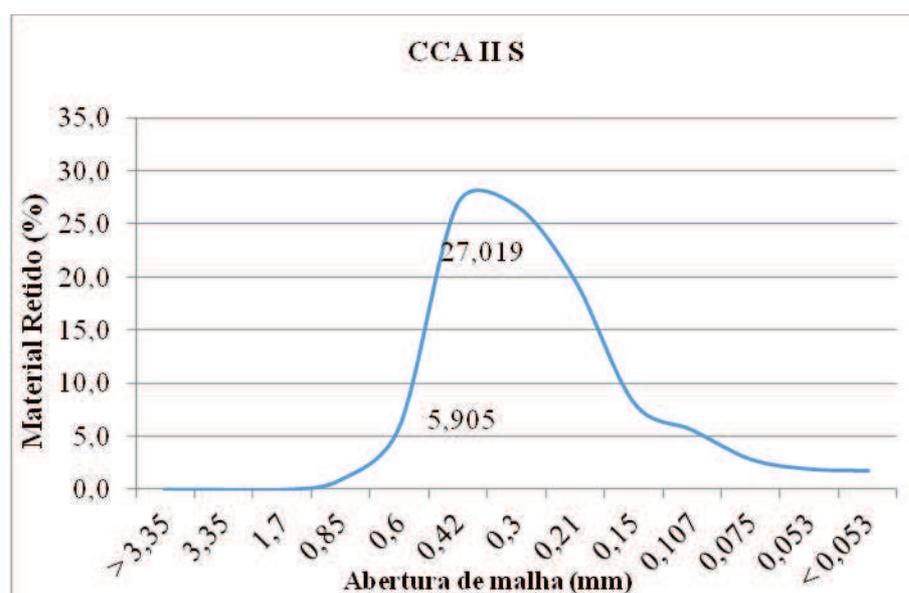


Figura 20 – Distribuição granulométrica da CCA II S.

O comportamento da distribuição granulométrica, para a CCA II, vai ao encontro dos resultados obtidos para a Perda ao Fogo, onde tanto para a cinza bruta como para a cinza segregada os valores para perda ao fogo foram aproximados, sendo 6,13 para a CCA II B e 6,20 para a CCA II.

Tendo em vista as características granulométricas da CCA III, não foi possível aplicar o método CEMP 081, de forma que a distribuição granulométrica foi realizada por granulometria a laser, sendo o resultado expresso na Figura 18.

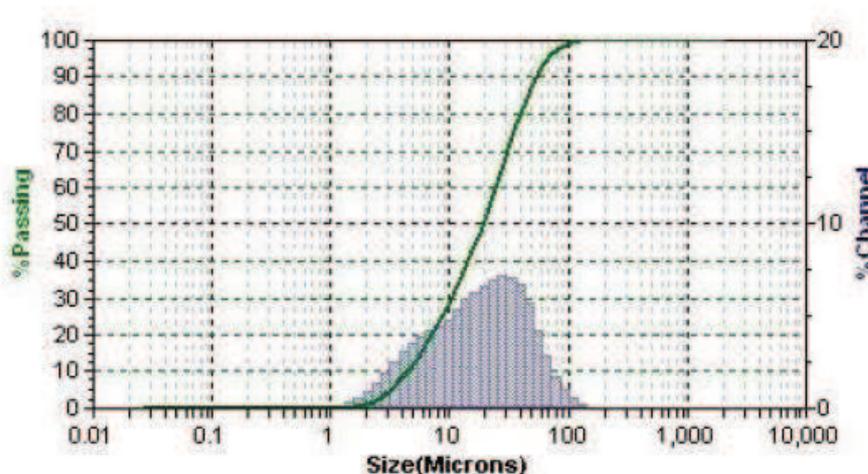


Figura 21 – Distribuição granulométrica da CCA III.

Tabela 17 – Distribuição granulométrica das partículas.

Diâmetro Equivalente	CCA III
D10 ( $\mu\text{m}$ )	4,43
D50( $\mu\text{m}$ )	18,86
D90 ( $\mu\text{m}$ )	53,32
D. Médio ( $\mu\text{m}$ )	18,86

De acordo com a Tabela 17, observa-se que o diâmetro equivalente a retenção de 10% da massa acumulada apresentou o valor de 4,43 $\mu\text{m}$ , enquanto o diâmetro equivalente a retenção de 50% da massa acumulada apresentou o valor de 18,86  $\mu\text{m}$  e o diâmetro equivalente a retenção de 90% da massa acumulada apresentou o valor de 53,32  $\mu\text{m}$ .

Entretanto, como já abordado nos testes preliminares, a CCA III não foi utilizada em função das limitações técnicas do equipamento utilizado.

Desta forma, a partir dos resultados apresentados, observou-se que as distribuições granulométricas entre as cinzas geradas no processo I e processo II são similares, apresentando uma sutil diferença, conforme pode ser observado na Figura 17,

Figura 18, Figura 19 e Figura 20, onde verifica-se a mesma massa de cinza empacotada com uma maior concentração de partículas com diâmetros entre 0,60 mm e 0,107 mm.

Portanto, espera-se que a CCA II B e CCA II S, apresentem taxas de remoção de BTEX similares, enquanto a CCA I S apresente, possivelmente, uma pequena melhora nos resultados que a CCA I B, pois verificou-se a influência da segregação, pois pequenas impurezas foram removidas.

## 5.4 ANÁLISE QUÍMICA

### 5.4.1 Análise química qualitativa

Na Tabela 18 são apresentados os resultados da análise qualitativa das amostras realizadas através da utilização da Fluorescência de Raios X.

**Tabela 18 – Análise química qualitativa das amostras de CCA I B, CCA I S, CCA II B, CCA II S e CCA III.**

Descrição da amostra	Elementos Identificados		
	Majoritários (>50%)	Minoritários (5% > x < 50%)	Traços (< 5%)
CCA I B	Silício (Si)	Potássio (K), Cálcio (Ca), Enxofre (S), Fósforo (P)	Magnésio (Mn), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Bromo (Br)
CCA I S	Silício (Si)	Potássio (K), Cálcio (Ca), Enxofre (S)	Fósforo (P), Magnésio (Mn), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Bromo (Br), Escândio (Sc), Enxofre (S), Fósforo (P), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Bromo (Br), Cálcio (Ca), Magnésio (Mn)
CCA II B	Silício (Si)	Potássio (K)	Enxofre (S), Fósforo (P), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Bromo (Br), Cálcio (Ca), Magnésio (Mn)
CCA II S	Silício (Si)	Potássio (K)	Enxofre (S), Fósforo (P), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Bromo (Br), Cálcio (Ca), Magnésio (Mn)
CCA III	Silício (Si)	Potássio (K)	Magnésio (Mn), Cálcio (Ca), Enxofre (S), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Rubídio (Rb)

De acordo com o referencial teórico abordado nesta pesquisa, tal como Ali et al (2011), era esperado que o elemento majoritário fosse o Silício (Si). Os elementos secundários encontrados foram: o Potássio (K), Cálcio (Ca), Enxofre (S), Fósforo (P) na CCA I e apenas o Potássio (K) para a CCA II e para a CCA III.

O Potássio, o cálcio e o fósforo são normalmente encontrados em cinza de casca de arroz em diversos estudos. De acordo com Kieling (2009, p. 83-84).

“... o potássio é o principal responsável pela fixação de carbono na cinza de casca de arroz... o óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) dissocia-se a 350°C formando potássio elementar cujo ponto de fusão é de 64°C. Este potássio acelera tanto o ponto de fusão das partículas quanto a cristalização da sílica amorfa em cristobalita por baixar o ponto de fusão do material.”

Quanto aos elementos minoritários o Magnésio (Mn), Ferro (Fe), Zinco (Zn) apareceram nas cinzas de casca de arroz dos três processos estudados.

Com exceção do fósforo que foi identificado na CCA I B e não pareceu na amostra de CCA I S, devido provavelmente à ocorrência da etapa de segregação, não foi possível verificar a influência da segregação na análise química qualitativa.

Ressalta-se que os elementos, como o fósforo, presentes na CCA I podem ter relação com a origem da casca de arroz, sendo esta influenciada pelas características principalmente do tipo de solo e dos fertilizantes utilizados na lavoura.

#### 5.4.2 Análise química quantitativa

Tendo em vista a necessidade de complementação da análise qualitativa, na Tabela 17 são apresentados os resultados da análise química quantitativa, realizados por FRX, bem como os resultados para análise de Perda ao Fogo das amostras de cinza, realizados conforme orientações constadas na NBR n.º 12653 (ABNT, 2014).

**Tabela 19 – Análise química quantitativa e perda ao fogo das amostras de CCA I B, CCA I S, CCA II B, CCA II B, CCA II S e CCA III.**

Amostra	CCA I B	CCA I S	CCA II B	CCA II S	CCA III
Elemento	Quant. (%)				
SiO <sub>2</sub>	79,328	77,162	84,431	82,326	96,737
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nd	nd	nd	nd	0,109
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,106	0,073	0,013	0,008	nd
K <sub>2</sub> O	1,885	1,599	0,736	0,733	0,720
CaO	0,652	0,516	0,036	0,031	nd
Cl	0,406	0,295	nd	nd	nd
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,455	1,814	0,448	0,422	0,366
MgO	0,04	0,076	nd	nd	nd
SO <sub>3</sub>	2,156	1,615	0,05	0,093	0,064
TiO <sub>2</sub>	nd	nd	nd	nd	nd
ZnO	0,072	0,067	0,002	0,001	0,006
MnO	0,036	0,038	0,016	0,014	0,021
PF	15,470	15,310	6,130	6,200	2,960

Onde nd: não detectado; PF: Perda ao fogo

Conforme apresentado na Tabela 19, a composição da CCA geradas em diferentes metodologias/processos de queima apresenta resultados semelhantes aos obtidos em

diferentes pesquisas (conforme apresentado na Tabela 2). Também verifica-se, para a Perda ao Fogo, que a CCA I B apresentou o maior valor, sendo este igual a 15,47%, e a CCA III o menor valor, sendo igual a 2,96%. Ao analisar o resultado para perda ao fogo pode-se inferir que o processo III possui melhor aproveitamento do potencial energético da biomassa que o processo II, que por sua vez, apresenta um melhor aproveitamento que o processo I.

Outro fator é que a CCA II apresentou menor teor de contaminantes, conforme verificado na Tabela 19 em relação à CCA I, fato que pode estar relacionado também ao menor resultado para a PF.

Ressalta-se que o resultado da análise de PF possui certa relação com o resultado da análise química quantitativa para sílica existente na amostra, ou seja, espera-se que quanto menor for o resultado para a perda ao fogo, maior seja a quantidade de sílica presente em determinada amostra de cinza de casca de arroz.

Pouey (2006) constatou que algumas cinzas com baixos teores de sílica (variações entre 71,1% e 78,6%) possuíam elevado percentual de perda ao fogo (variações entre 24,3% e 11,8%).

Calheiro (2011, p.57), analisando a CCA proveniente de um processo de queima por grelha, obteve, para cinza bruta, o teor de sílica de 76,395% e um percentual de perda ao fogo de 7,938.

Martinez et al (2010) obtiveram em suas pesquisas com CCA em processos de queima por leito fluidizado, um percentual de sílica de 93,5% para um percentual de perda ao fogo de 2,1.

Sendo os resultados obtidos nesta pesquisa coerentes com o referencial e demonstrando que cinzas geradas a partir de processos de queima por leito fluidizado tendem a apresentar um resultado para perda ao fogo menor que cinzas geradas a partir de processos por reatores do tipo grelha.

Kieling (2009) descreve que a perda ao fogo pode estar vinculada a quantidade de material carbonoso da amostra, tendendo esta quantidade estar associada à porção com granulometrias maiores. Contudo, nesta pesquisa, não ocorreram expressivas alterações na distribuição granulométrica que justifiquem a diferença nos resultados para PF.

## 5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nas figuras 24, 25, 26, 27 e 28 são apresentados os resultados de DRX obtidos para as CCA I B, CCA I S, CCA II B, CCA II S e CCA III.

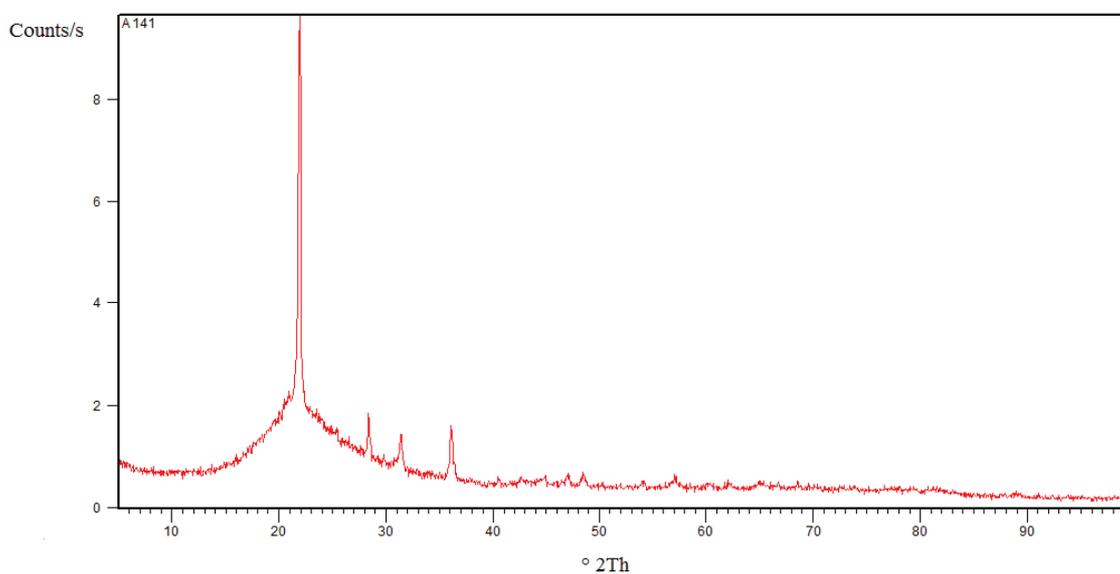


Figura 22 – Difratoograma para CCA I B.

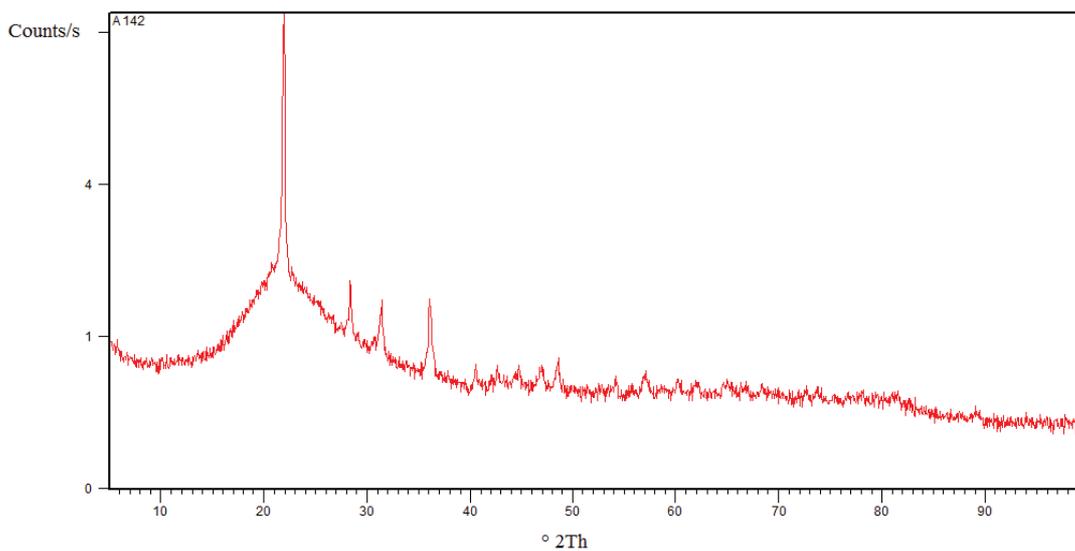
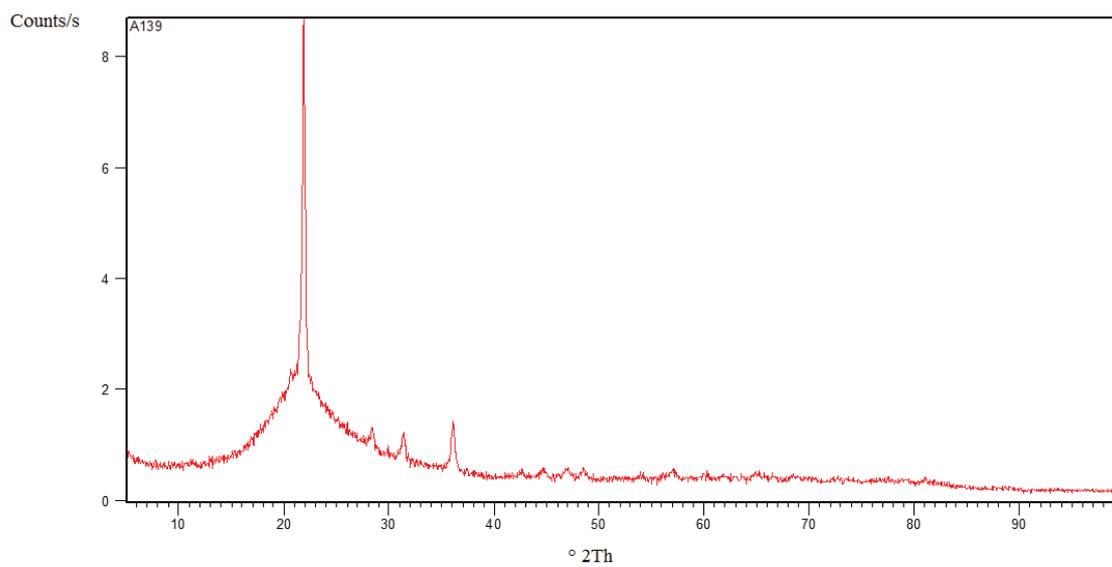
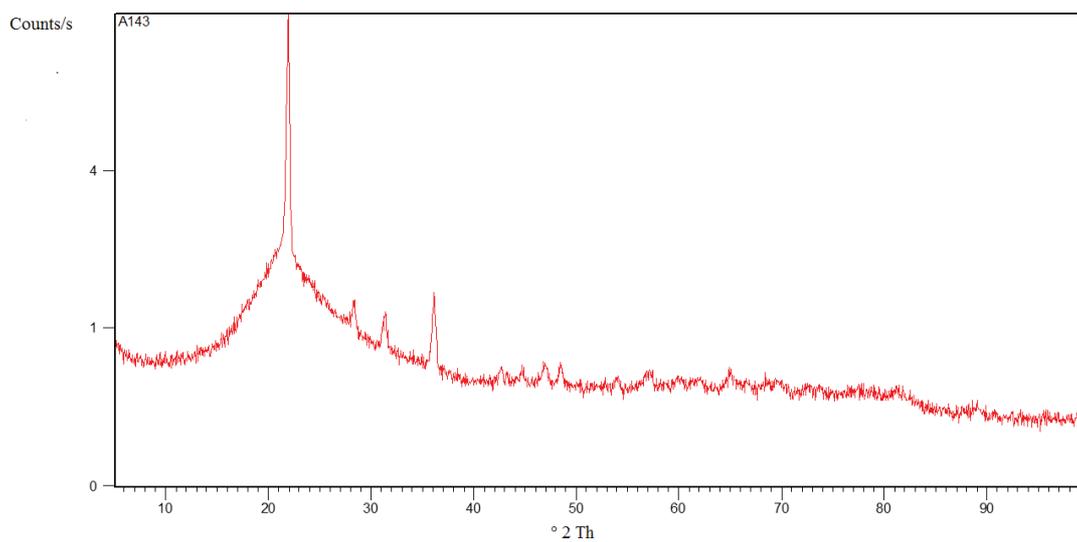


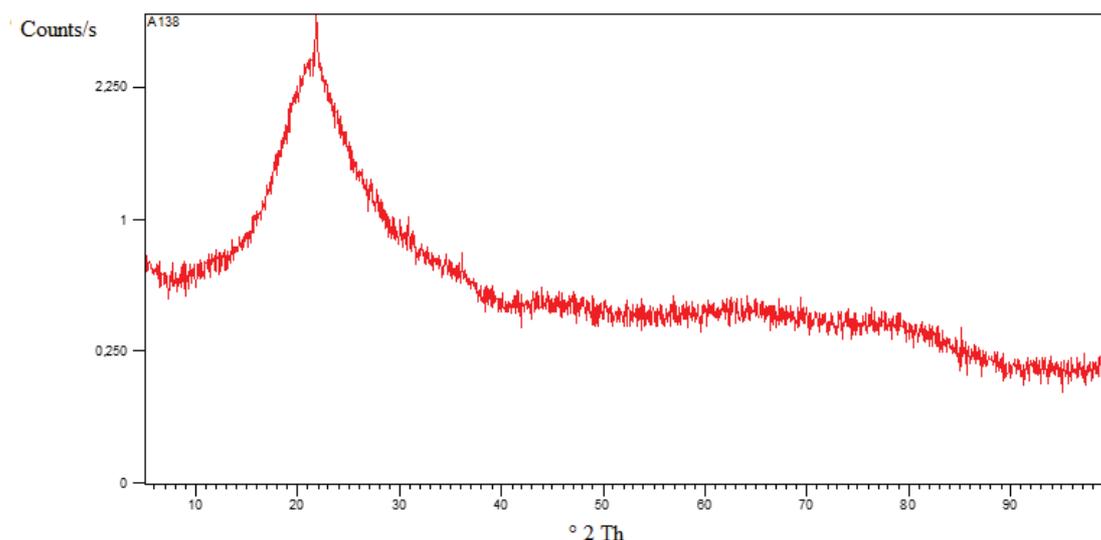
Figura 23 – Difratoograma para CCA I S.



**Figura 24 – Difratoograma para CCA II B.**



**Figura 25 – Difratoograma para CCA II S.**



**Figura 26 – Difratoograma para CCA III.**

Os ensaios realizados demonstraram que as cinzas CCA I B, CCA I S, CCA II B, CCA II S e CCA III apresentam halo de amorfismo entre os ângulos de 15 e 30 graus e, portanto, tendem a apresentar maior grau de reatividade. Desta forma, tende a ser um melhor material adsorvente, quando comparado a cinzas com as outras variáveis constantes e sem a presença do halo de amorfismo.

As cinzas CCA I B, CCA I S, CCA II B, CCA II S e CCA III apresentaram a presença de picos cristalinos que corresponde a cristobalita, conforme descrito na Tabela 20. Kieling (2009) relata que a cristobalita tem sua estrutura formada em altas temperaturas.

A cristobalita possui duas modificações, a que ocorre naturalmente a temperaturas de até 268 °C, porém não é estável e a alta cristobalita que ocorre a temperaturas acima de 268°C, que só é estável a uma temperatura de 1470°C.

**Tabela 20 - Fases cristalinas e o seu respectivo padrão de difração, conforme programa computacional PANalytical X'Pert HighScore Plus, versão 3.0.**

<b>Tipo de Cinza</b>	<b>Fase Cristalina Identificada</b>	<b>Padrão de Difração</b>	<b>Fórmula Química</b>
CCA I B	Cristobalite low	01-071-0785	SiO <sub>2</sub>
CCA I S	Cristobalite low	01-071-0785	SiO <sub>2</sub>
CCA II B	Cristobalite low	01-076-0936	SiO <sub>2</sub>
CCA II S	Cristobalite low	01-076-0936	SiO <sub>2</sub>
CCA III	Cristobalite low	01-076-0938	SiO <sub>2</sub>

De acordo com Ferro Silva e Wiebeck apud Calheiro (2011, pág. 21):

“A casca de arroz queimada em condições controladas (temperatura máxima de 1000°C), ao atingir 800°C com um patamar de queima de duas horas,

gera cinza constituída de sílica em estado cristalino de quartzo, cristobalita e tridimita. Para temperaturas no intervalo de 450 a 700 °C, com patamar de três a quatro horas, obtêm-se sílica no estado amorfo”

Desta forma, de acordo com a temperatura de queima dos processos verificados, o aparecimento de cristobalita low é esperado.

A partir das análises do difratograma é possível inferir que os processos de queima I e II, por grelha, estão transformando a biomassa de forma relativamente uniforme, pois tiveram picos cristalitos semelhantes.

A cinza CCA III indicou o pico máximo em 22° para  $^{\circ}2\theta$ , típica de sílica amorfa (reativa).

Apesar das cinzas objeto desta pesquisa serem de locais distintos e, por consequência, por processos e controles operacionais diferentes, além da CCA III ser gerado a partir de reator tipo fluidizado. Ambas apresentaram nas análises de DRX a presença do halo de amorfismo, importante característica para materiais adsorventes, uma vez que esta característica está vinculada a propriedade de reatividade da cinza.

## 5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível identificar tanto a morfologia original da estrutura, para as cinzas brutas (CCA I B, CCA II B e CCA III), quanto a morfologia após a etapa de segregação para retirada de possíveis contaminantes e/ou cascas mal queimadas.

Desta forma, nas Figuras 28, 29, 30, 31, são apresentadas as micrografias das amostras analisadas.

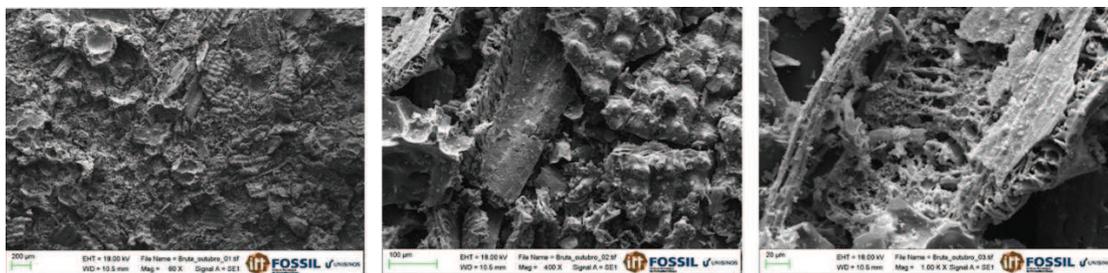


Figura 27 – Micrografia CCA I B (aumento de 80, 400 e 1000 vezes).

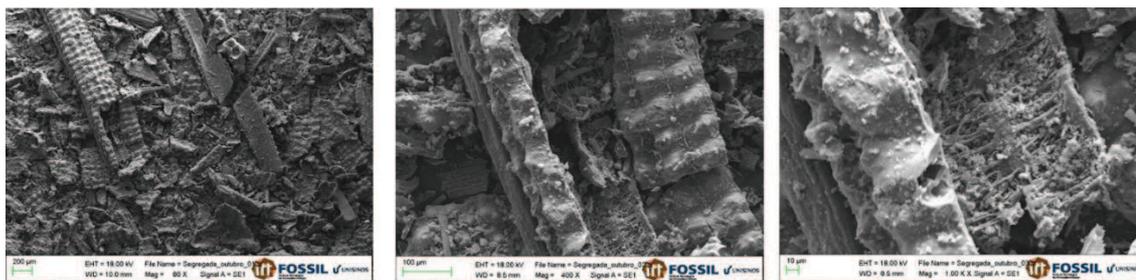


Figura 28 – Micrografia CCA I S (aumento de 80, 400 e 1000 vezes).

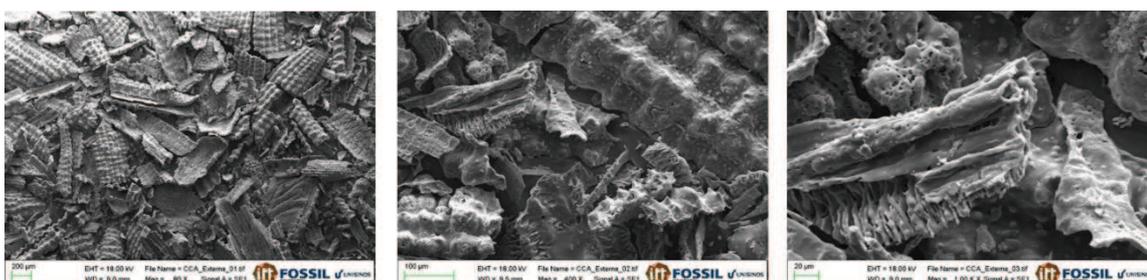


Figura 29 – Micrografia CCA II B (aumento de 80, 400 e 1000 vezes).

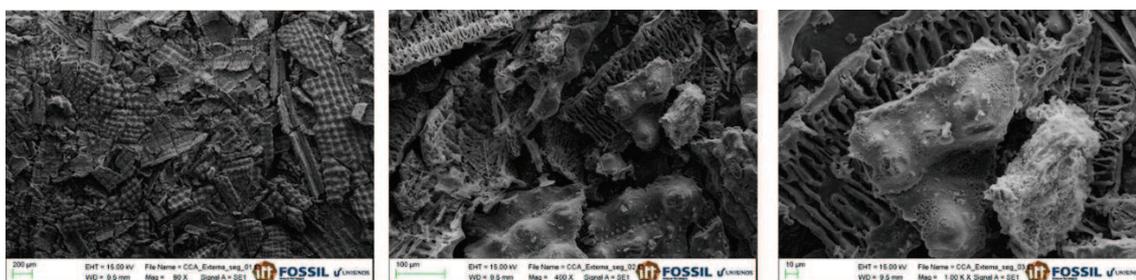


Figura 30 – Micrografia CCA II S (aumento de 80, 400 e 1000 vezes).

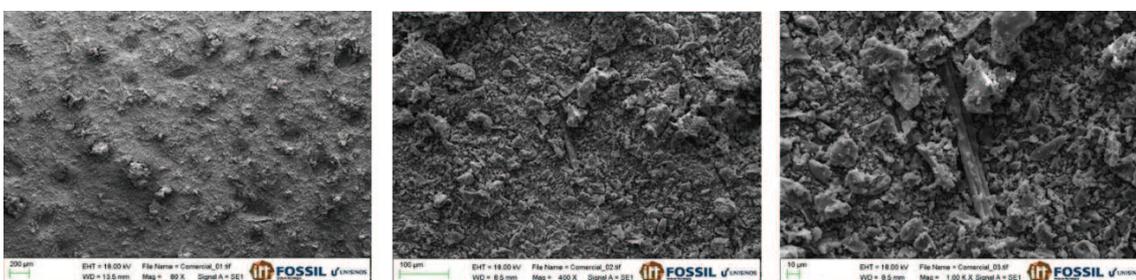


Figura 31 – Micrografia CCA III (aumento de 80, 400 e 1000 vezes).

Conforme analisado por Pouey (2006) e Kieling (2009), as cinzas de casca de arroz apresentam basicamente duas estruturas, uma caracterizada por ser mais densa localizada na área externa, e uma mais porosa, localizada na área interna da cinza.

Pode-se observar nas micrografias apresentadas para as CCA I S, CCA I B, CCA II S, CCA II B, que é possível constatar as duas estruturas. Todavia, na CCA III não é possível distinguir essas duas fases, sendo apenas verificada a presença de uma área externa, mais densa, demonstrando que a moagem aplicada na cinza após a queima não foi uniforme. Tal processo ocasiona a cominuição da estrutura porosa e da densa.

A análise morfológica das cinzas sugere que a queima não é uniforme, pois existe a ocorrência de partículas com granulometrias distintas, sendo geradas por gradientes de

temperatura diferentes. Tal conclusão também foi observada por Kieling (2009) que em sua pesquisa também utilizou cinzas geradas pelo processo I.

Desta forma, de acordo com os resultados analisados de MEV, para estas amostras, é possível afirmar que a CCA I e CCA II apresentaram a estrutura porosa, necessária para aumentar a área superficial - importante característica para a cinza, pois aumenta a superfície de contato entre o adsorvente e o efluente - bem como baixo teor de carbono e elevado teor de silício.

## **5.7 CROMATOGRAFIA GASOSA**

Apesar do efluente ter sido gerado nas mesmas condições e no mesmo processo (petroquímico), em função das diferenças de concentração do efluente bruto, medidas para todos os testes, foi considerado cada passagem de 1 litro de efluente petroquímico, sobre cada amostra de cinza, como uma amostra independente.

Desta forma as eficiências observadas ficaram restritas às condições do experimento específico, uma vez que outras substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no efluente petroquímico podem dificultar ou facilitar a adsorção do poluente – BTEX.

Para todos os testes, o valor da eficiência foi calculado conforme Equação 1 abordada nesta pesquisa. Ressalta-se que valores de eficiência negativos foram considerados erros analíticos do experimento, sendo seus valores não considerados para o cálculo de eficiência.

Salienta-se que os resultados expressos por zero nas planilhas de concentração limitam-se ao limite de detecção do equipamento.

Na Tabela 21 são apresentados os resultados das concentrações medidas de BTEX para a CCA I B.

**Tabela 21 – Valores de concentração, em µg/L, de BTEX para a CCA I B**

CCA I B						
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>o</i> -Xileno	<i>p</i> -Xileno	<i>m</i> -Xileno
<b>Experimento I - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	665	358	19	397	89	192
<b>Tratado Inicial</b>	106	34	4	52	13	21
<b>200 mL</b>	84	25	5	49	13	19
<b>300 mL</b>	48	12	5	36	0	13
<b>400 mL</b>	90	26	4	42	12	15
<b>500 mL</b>	110	32	5	52	13	19
<b>700 mL</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Experimento II - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	395	237	0	315	77	240
<b>Tratado Inicial</b>	35	11	0	0	0	0
<b>200 mL</b>	26	8	0	0	0	0
<b>300 mL</b>	41	10	1	0	0	7
<b>400 mL</b>	0	0	0	0	0	0
<b>500 mL</b>	0	0	0	0	0	0
<b>700 mL</b>	4	0	0	0	0	0
<b>Experimento III - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	490	195	5	150	29	68
<b>Tratado Inicial</b>	97	38	1	31	0	21
<b>200 mL</b>	59	20	0	17	0	7
<b>300 mL</b>	74	22	2	22	0	9
<b>400 mL</b>	41	12	0	0	0	0
<b>500 mL</b>	12	3	0	0	0	0
<b>700 mL</b>	8	2	0	0	0	0

Conforme verificado na , nos três experimentos foi possível verificar a presença dos contaminantes objetos desta pesquisa, sendo as concentrações máximas observadas no efluente petroquímico de 665 µg/L de Benzeno, 358 µg/L de Tolueno, 19 µg/L de Etilbenzeno, 397 µg/L de *o*-Xileno, 89 µg/L de *p*-Xileno e 240 µg/L de *m*-Xileno. Observa-se que os experimentos foram realizados na ordem sequencial, ou seja, foi realizada a passagem no efluente petroquímico no experimento I, posteriormente no II e no III. Desta forma, verifica-se que conforme a taxa de tempo foi aumentando, entre um experimento e o outro, as concentrações dos poluentes foram diminuindo. Portanto, mesmo com os cuidados metodológicos propostos, constatou-se a diminuição das concentrações, na ordem de µg/L, provavelmente, em função da ocorrência da volatilização.

Considerando os valores contidos na , foram calculadas as eficiências as quais são apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 – Valores de eficiência de remoção de BTEX para a CCA I B.

CCA I B						
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	p-Xileno	m-Xileno
<b>Experimento I - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	0%	0%	0%	0%	0%	0%
<b>Tratado Inicial</b>	84%	91%	79%	87%	85%	89%
<b>200 mL</b>	87%	93%	74%	88%	85%	90%
<b>300 mL</b>	93%	97%	74%	91%	100%	93%
<b>400 mL</b>	86%	93%	79%	89%	87%	92%
<b>500 mL</b>	83%	91%	74%	87%	85%	90%
<b>700 mL</b>	100%	100%	100%	100%	100%	100%
<b>Experimento II - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	0%	0%	na	0%	0%	0%
<b>Tratado Inicial</b>	91%	95%	na	100%	100%	100%
<b>200 mL</b>	93%	97%	na	100%	100%	100%
<b>300 mL</b>	90%	96%	na	100%	100%	97%
<b>400 mL</b>	100%	100%	na	100%	100%	100%
<b>500 mL</b>	100%	100%	na	100%	100%	100%
<b>700 mL</b>	99%	100%	na	100%	100%	100%
<b>Experimento III - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	0%	0%	0%	0%	0%	0%
<b>Tratado Inicial</b>	80%	81%	80%	79%	100%	69%
<b>200 mL</b>	88%	90%	100%	89%	100%	90%
<b>300 mL</b>	85%	89%	60%	85%	100%	87%
<b>400 mL</b>	92%	94%	100%	100%	100%	100%
<b>500 mL</b>	98%	98%	100%	100%	100%	100%
<b>700 mL</b>	98%	99%	100%	100%	100%	100%

Analisando os resultados de eficiência pode-se inferir que a CCA I B apresentou elevadas taxas de remoção para BTEX, em baixas concentrações. Ressalta-se que no experimento II não foi verificado Etilbenzeno no efluente petroquímico bruto, sendo portanto desconsiderado no cálculo da eficiência, através do uso da sigla “na” (não aplicável) na Tabela 22.

Na Tabela 23 são apresentados os resultados das concentrações medidas de BTEX para a CCA I S.

**Tabela 23 – Valores de concentração, em µg/L, de BTEX para a CCA I S**

<b>CCA I S</b>						
	<b>Benzeno</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Etilbenzeno</b>	<b><i>o</i>-Xileno</b>	<b><i>p</i>-Xileno</b>	<b><i>m</i>-Xileno</b>
<b>Experimento I - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	259	153	10	263	42	120
<b>Tratado Inicial</b>	349	147	4	145	26	53
<b>200 mL</b>	280	112	3	87	19	38
<b>300 mL</b>	290	111	3	84	19	36
<b>400 mL</b>	297	167	10	270	39	120
<b>500 mL</b>	89	24	1	20	0	8
<b>700 mL</b>	198	61	2	41	0	20
<b>Experimento II - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	230	126	0	394	15	83
<b>Tratado Inicial</b>	212	85	3	98	15	29
<b>200 mL</b>	188	74	3	89	13	26
<b>300 mL</b>	153	59	2	81	10	21
<b>400 mL</b>	138	52	2	104	10	19
<b>500 mL</b>	134	48	1	82	0	19
<b>700 mL</b>	55	18	1	66	0	9
<b>Experimento III - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	116	34	2	25	0	13
<b>Tratado Inicial</b>	149	48	1	35	0	18
<b>200 mL</b>	157	51	1	38	0	18
<b>300 mL</b>	274	120	3	104	18	38
<b>400 mL</b>	18	4	0	0	0	0
<b>500 mL</b>	74	20	0	0	0	5
<b>700 mL</b>	30	7	0	0	0	0

Assim como observado para a CCA I B, a CCA I S apresentou comportamento similar tendo os valores das concentrações de BTEX reduzindo-se ao longo do tempo. Esta constatação pode ser observada, por exemplo, para o Benzeno que no experimento I apresentou 259 µg/L, enquanto no experimento II a 230 µg/L e no experimento III 116 µg/L. Todavia, tal comportamento também foi constatado para os outros contaminantes.

As taxas de eficiência de remoção de BTEX para a CCA I S podem ser verificadas na Tabela 24.

Tabela 24 – Valores de eficiência de remoção de BTEX para a CCA I S.

CCA I S						
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>o</i> -Xileno	<i>p</i> -Xileno	<i>m</i> -Xileno
<b>Experimento I - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	0%	0%	0%	0%	0%	0%
<b>Tratado Inicial</b>	-35%	4%	60%	45%	38%	56%
<b>200 mL</b>	-8%	27%	70%	67%	55%	68%
<b>300 mL</b>	-12%	27%	70%	68%	55%	70%
<b>400 mL</b>	-15%	-9%	0%	-3%	7%	0%
<b>500 mL</b>	66%	84%	90%	92%	100%	93%
<b>700 mL</b>	24%	60%	80%	84%	100%	83%
<b>Experimento II - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	0%	0%	0%	0%	na	0%
<b>Tratado Inicial</b>	-28%	-41%	50%	-40%	na	-38%
<b>200 mL</b>	-35%	-50%	50%	-52%	na	-38%
<b>300 mL</b>	-136%	-253%	-50%	-316%	na	-192%
<b>400 mL</b>	84%	88%	100%	100%	na	100%
<b>500 mL</b>	36%	41%	100%	100%	na	62%
<b>700 mL</b>	74%	79%	100%	100%	na	100%
<b>Experimento III - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	0%	0%	na	0%	0%	0%
<b>Tratado Inicial</b>	8%	33%	na	75%	0%	65%
<b>200 mL</b>	18%	41%	na	77%	13%	69%
<b>300 mL</b>	33%	53%	na	79%	33%	75%
<b>400 mL</b>	40%	59%	na	74%	33%	77%
<b>500 mL</b>	42%	62%	na	79%	100%	77%
<b>700 mL</b>	76%	86%	na	83%	100%	89%

Conforme resultados de eficiência para remoção de BTEX para a CCA I S, foi possível verificar taxas de remoção elevadas. Contudo, no experimento II, foi observado uma anomalia no comportamento da concentração, para a fração de 300 mL, onde os resultados obtidos foram superiores às concentrações do efluente bruto, sendo portando considerados erros analíticos incorporado à metodologia, provavelmente, em função de se trabalhar com substâncias voláteis em baixas concentrações ( $\mu\text{g/L}$ ) e em um efluente real.

Na Tabela 25 são apresentados os resultados das concentrações medidas de BTEX para a CCA II B.

Tabela 25 – Valores de concentração, em µg/L, de BTEX para a CCA II B.

CCA II B						
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>o</i> -Xileno	<i>p</i> -Xileno	<i>m</i> -Xileno
<b>Experimento I - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	134	66	14	127	44	61
<b>Tratado Inicial</b>	139	67	17	228	50	72
<b>200 mL</b>	163	70	13	129	39	59
<b>300 mL</b>	93	35	29	116	76	89
<b>400 mL</b>	135	53	13	110	37	52
<b>500 mL</b>	36	14	28	109	69	82
<b>700 mL</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Experimento II - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	128	65	30	167	78	102
<b>Tratado Inicial</b>	50	23	7	52	18	26
<b>200 mL</b>	44	18	5	42	14	20
<b>300 mL</b>	103	40	4	54	14	23
<b>400 mL</b>	106	41	5	53	15	24
<b>500 mL</b>	169	59	6	73	20	32
<b>700 mL</b>	51	32	5	83	18	32
<b>Experimento III - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	42	12	0	0	0	0
<b>Tratado Inicial</b>	21	7	0	0	0	0
<b>200 mL</b>	574	282	9	308	54	118
<b>300 mL</b>	11	4	0	0	0	0
<b>400 mL</b>	70	21	1	0	0	8
<b>500 mL</b>	64	21	0	23	0	6
<b>700 mL</b>	70	19	1	0	0	7

A CCA II B, apresentou também valores de remoção de BTEX elevados. O experimento I apresentou redução crescente. Assim como observado para a CCA I B e CCA I S, os valores de concentração foram, de uma forma geral, apresentando redução nos valores de concentração. Também foi observado uma anomalia no experimento III, para a alíquota de 200 mL.

As taxas de eficiência de remoção de BTEX para a CCA II B podem ser verificadas na Tabela 26.

Tabela 26 – Valores de eficiência de remoção de BTEX para a CCA II B.

CCA II B						
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	p-Xileno	m-Xileno
<b>Experimento I - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Tratado Inicial</b>	na	na	na	na	na	na
<b>200 mL</b>	na	na	7%	na	11%	3%
<b>300 mL</b>	na	47%	na	9%	na	na
<b>400 mL</b>	na	20%	7%	13%	16%	15%
<b>500 mL</b>	73%	79%	na	14%	na	na
<b>700 mL</b>	100%	100%	100%	100%	100%	100%
<b>Experimento II - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Tratado Inicial</b>	61%	65%	77%	69%	77%	75%
<b>200 mL</b>	66%	72%	83%	75%	82%	80%
<b>300 mL</b>	20%	38%	87%	68%	82%	77%
<b>400 mL</b>	17%	37%	83%	68%	81%	76%
<b>500 mL</b>	na	9%	80%	56%	74%	69%
<b>700 mL</b>	60%	51%	83%	50%	77%	69%
<b>Experimento III - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	0%	0%	na	na	na	na
<b>Tratado Inicial</b>	50%	42%	na	na	na	na
<b>200 mL</b>	na	na	na	na	na	na
<b>300 mL</b>	74%	67%	na	na	na	na
<b>400 mL</b>	na	na	na	na	na	na
<b>500 mL</b>	na	na	na	na	na	na
<b>700 mL</b>	na	na	na	na	na	na

De acordo com as taxas observadas é possível inferir que não ocorreu uma tendência na remoção de BTEX, provavelmente, em função das características quanto à volatilidade dos contaminante, uma vez que, por exemplo, no experimento III não havia concentrações significativas BTEX.

Na Tabela 27 são apresentados os resultados das concentrações medidas de BTEX para a CCA II S.

Tabela 27 – Valores de concentração, em µg/L, de BTEX para a CCA II S.

CCA II S						
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>o</i> -Xileno	<i>p</i> -Xileno	<i>m</i> -Xileno
<b>Experimento I - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	268	132	4	165	26	55
<b>Tratado Inicial</b>	97	41	1	31	0	17
<b>200 mL</b>	79	29	1	26	0	14
<b>300 mL</b>	20	6	0	0	0	0
<b>400 mL</b>	77	24	1	19	0	10
<b>500 mL</b>	152	43	2	30	0	15
<b>700 mL</b>	30	9	0	0	0	0
<b>Experimento II - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	72	30	2	31	0	19
<b>Tratado Inicial</b>	217	111	8	150	0	63
<b>200 mL</b>	118	41	3	44	12	19
<b>300 mL</b>	121	40	12	78	31	45
<b>400 mL</b>	98	33	5	104	16	22
<b>500 mL</b>	86	28	36	139	77	99
<b>700 mL</b>	53	16	1	17	0	9
<b>Experimento III - Concentração em µg/L</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	81	29	2	32	0	13
<b>Tratado Inicial</b>	11	2	0	43	0	0
<b>200 mL</b>	9	1	0	45	0	0
<b>300 mL</b>	5	0	0	39	0	0
<b>400 mL</b>	8	1	0	35	0	0
<b>500 mL</b>	12	7	0	39	0	0
<b>700 mL</b>	0	0	0	0	0	0

Assim como para as CCAs já apresentadas, a CCA II S apresentou diminuição da concentração de efluentes ao longo de cada experimento, assim como diminuição das concentrações ao longo da passagem do efluente petroquímico no sistema de tratamento de efluentes por pressão positiva.

As taxas de eficiência de remoção de BTEX para a CCA II S podem ser verificadas na Tabela 28.

Tabela 28 – Valores de eficiência de remoção de BTEX para a CCA II S

CCA II S						
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	p-Xileno	m-Xileno
<b>Experimento I - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	0%	0%	0%	0%	0%	0%
<b>Tratado Inicial</b>	64%	69%	75%	81%	100%	69%
<b>200 mL</b>	71%	78%	75%	84%	100%	75%
<b>300 mL</b>	93%	95%	100%	100%	100%	100%
<b>400 mL</b>	71%	82%	75%	88%	100%	82%
<b>500 mL</b>	43%	67%	50%	82%	100%	73%
<b>700 mL</b>	89%	93%	100%	100%	100%	100%
<b>Experimento II - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	na	na	na	na	na	na
<b>Tratado Inicial</b>	0%	0%	0%	0%	na	0%
<b>200 mL</b>	46%	63%	63%	71%	na	70%
<b>300 mL</b>	44%	64%	na	48%	na	29%
<b>400 mL</b>	55%	70%	38%	31%	na	65%
<b>500 mL</b>	60%	75%	na	7%	na	na
<b>700 mL</b>	76%	86%	88%	89%	na	86%
<b>Experimento III - Eficiência em %</b>						
<b>Efluente Bruto</b>	0%	0%	0%	0%	na	0%
<b>Tratado Inicial</b>	86%	93%	100%	na	na	100%
<b>200 mL</b>	89%	97%	100%	na	na	100%
<b>300 mL</b>	94%	100%	100%	na	na	100%
<b>400 mL</b>	90%	97%	100%	na	na	100%
<b>500 mL</b>	85%	76%	100%	na	na	100%
<b>700 mL</b>	100%	100%	100%	100%	na	100%

Conforme verificado na Tabela 28, a CCA II S apresentou valores de remoção dos contaminantes, principalmente nas constatações do experimento I, o qual apresentou os maiores valores de concentração.

Portanto, considerando os resultados das análises apresentadas de quantificação e eficiência na remoção de BTEX, de uma forma geral, as cinzas de casca de arroz utilizadas nesta pesquisa demonstram-se capazes de reduzir a concentração de BTEX para valores de concentração de BTEX baixos (na ordem de microgramas por litro).

Observou-se uma eficiência de adsorção das cinzas, para o efluente petroquímico proposto, para todos os poluentes analisados, com comportamento sem uma tendência definida, não sendo possível estabelecer uma relação da eficiência com o poluente e as cinzas, tendo em vista que ora verificou-se eficiências próximas de cem por cento para alguns testes (com a mesma cinza) e ora eficiências menores (ou maiores), para o mesmo teste.

Acredita-se que tal comportamento, sem uma tendência definida, ocorre por diversos fatores, que somados acarretaram nos resultados obtidos nos testes, sendo os principais: (a) o uso de um efluente real; (b) o empacotamento da CCA no filtro rápido; (c) a volatilização dos BTEX; (d) erro analítico vinculado, provavelmente, a faixa de trabalho (microgramas por litro).

Salienta-se que o uso de um efluente real (efluente bruto de processo petroquímico) cujas características podem ser observadas nos anexos, onde consta um laudo de análise de um efluente petroquímico gerado nas mesmas condições do efluente utilizado nesta pesquisa (processos de extração de petróleo), em que os elementos traços existentes, bem como suas características físico-químicas podem ter influenciado diretamente no comportamento da eficiência de adsorção de BTEX. Contudo, optou-se pela utilização de efluente industrial real, para tentar conduzir a pesquisa o mais próximo de uma situação real.

Todavia, sugere-se que, mesmo realizando o acondicionamento do efluente em tambor de 20 litros, devidamente tampado e armazenado em câmara fria e com a sua utilização no sistema de pressão positiva no menor tempo possível, ocorreram as perdas de concentração à medida que os testes foram realizados.

Acredita-se que o desprendimento do BTEX ocorreu em função da agitação da embalagem de acondicionamento durante o transporte do laboratório onde se encontrava a câmara fria e o laboratório onde ocorreu o experimento, pois a armazenagem temporária (câmara fria) não ocorreu no mesmo laboratório onde ocorreram as análises, uma vez que o laboratório onde se encontra o Sistema de Filtração por Pressão Positiva não possuía local para o adequado armazenagem temporária. Salienta-se que se tentou minimizar as perdas por volatilização devido à agitação.

Entretanto, como foram retiradas amostras do efluente bruto, para todos os experimentos, a verificação da eficiência, para aquela corrida, não ficou prejudicada.

Da mesma forma, as condições das cinzas sobre o sistema podem exercer influência direta sobre a eficiência de adsorção de BTEX, principalmente no que se refere à condição de empacotamento da coluna de cinzas no sistema de filtração positiva, uma vez que as mesmas possuem variação da sua distribuição granulométrica. Tal característica possibilita que o efluente passe por caminhos preferenciais, principalmente nos primeiros instantes, até que a pressão de operação do equipamento exerça a função do empacotamento.

Também o fato da pesquisa ser realizada com concentrações de poluentes na faixa de microgramas por litro, pode estar corroborando para obtenção de resultados discrepantes entre cada teste, uma vez que, do ponto de vista analítico, os valores obtidos em alguns testes não possuem reduções/aumentos significativos do valor da concentração medida.

Outro aspecto a ser considerado é a elevada volatilidade dos componentes, o que provavelmente é responsável pelas diferenças nas concentrações observadas no efluente bruto e nas alíquotas coletadas ao final de cada teste, e entre as triplicatas de cada teste.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi proposta a utilização de cinzas de casca de arroz como material adsorvente, em um sistema de filtração por pressão positiva, para remoção de hidrocarbonetos aromáticos, em especial os BTEX, de efluente contaminado industrial.

Devidos as características construtivas e de operação do Sistema de Filtração Positiva, bem como do tamanho das partículas da CCA III, não foi possível utilizar a CCA III.

A CCA gerada a partir do processo I apresentou diferenças quando submetida à segregação. Na análise de Perda ao Fogo, a CCA I B apresentou o valor de 15,47%, enquanto a CCA I S apresentou o valor de 15,31%, esta diferença não foi significativa, expressando uma uniformidade no gradiente de temperatura de queima do processo, contudo na análise de Fluorescência de Raio-X (qualitativa), o elemento Fósforo apresentou ocorrência majoritária ( $5\% < x < 50\%$ ) na amostra, enquanto na amostra CCA I S houve apenas a ocorrência de traços do elemento Fósforo ( $< 5\%$ ).

A análise de DRX demonstrou que as diferenças nos resultados entre as cinzas do Processo I e as do Processo II não são significativas. Desta forma não podemos concluir às diferenças de granulometria as eficiências observadas nos testes de cromatografia.

De acordo com a revisão da literatura e com os demais resultados da pesquisa, pode-se inferir que o processo I não utiliza todo o potencial de queima da casca de arroz.

No Processo II os valores para Perda ao Fogo foram de 6,13% e 6,20% para, CCA II B e CCA II S, respectivamente. Portanto, demonstrando que o processo possui uma melhor queima da casca, em relação ao Processo I, sendo também observado um gradiente de temperatura de queima uniforme.

A CCA II B e a CCA II S apresentaram praticamente os mesmos elementos, mostrando-se praticamente iguais, segundo ensaios de FRX. A segregação não influenciou os resultados para FRX (qualitativos), de forma que permaneceu constante os elementos contidos na amostra do CCA II B e CCA II S. Desta forma, pode-se afirmar que as características da CCA II se mantêm constantes, não sendo necessária a etapa de segregação.

Portanto, caso aplicado em escala maior ou real, a não aplicação da etapa de segregação deve ser considerada como um aspecto relevante e positivo, pois traz benefícios na implantação e operação do sistema, uma vez que haverá uma etapa a menos, permitindo a

redução dos custos e do tempo de operação, bem como a não geração dos resíduos provenientes da etapa da segregação.

Quanto à presença do halo de amorfismo, todas as cinzas utilizadas nesta pesquisa apresentaram o halo entre 15 e 30° 2Th, verificados através das análises de DRX, demonstrando (qualitativamente) que as cinzas são reativas e, portanto potenciais adsorventes alternativos.

Através da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, foi possível visualizar as duas estruturas que as cinzas apresentam, sendo a porção interna porosa e a externa densa. A superfície porosa possui relação com o aumento da área superficial e, desta forma, sendo uma importante característica na avaliação do potencial uso de um adsorvente alternativo, uma vez que ocorre um maior contato entre a solução (efluente) e o material sorvente (CCA).

Portanto, pode-se concluir que as cinzas analisadas apresentaram o halo de amorfismo, que para baixas concentrações, demonstraram ser bons adsorventes alternativos, ao carvão ativado. Entretanto, devido a característica aleatória das eficiências observadas, não é possível verificar uma tendência, todavia foram observadas taxas de eficiência elevadas, o que permite concluir que as cinzas de cascas de arroz são uma alternativa viável na adsorção de BTEX, para baixas concentrações.

## **6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Tendo em vista as delimitações do trabalho proposto, sugere-se para complementar a pesquisa:

- Avaliar a capacidade quantitativa de adsorção de cada poluente com base na massa de poluente presente por volume de cinza;
- Determinar a taxa de recuperação do poluente e o índice de saturação do adsorvente alternativo (CCA);
- Sugere-se ainda a utilização de efluentes sintéticos, pois desta forma as concentrações de BTEX podem ser definidas e mantidas constantes ao longo de todo o experimento;
- Testar a eficiência para concentrações maiores de BTEX, uma vez que a contida no efluente do presente trabalho eram baixas;

- Avaliar a eficiência para a remoção de BTEX, com a massa do adsorvente previamente empacotada, por pressão definida e constante, tendo em vista que se verificou que provavelmente o empacotamento da coluna ocorreu durante a execução do experimento;
- Testar outras cinzas de casca de arroz, principalmente as geradas a partir de reatores por leito fluidizado;
- Quantificar o índice de amorfismo para cada umas das cinzas, inclusive entre as segregadas e a bruta;
- Avaliar e propor alternativas para o tratamento/destinação das cinzas contaminadas, considerando, principalmente, a natureza do contaminante, a sua concentração na superfície do adsorvato, o risco ambiental, se interessa ou não recuperá-lo, e fatores legais, temporais e econômicos, sendo este último relacionado tanto com a técnica aplicada, quanto pelo custo do transporte envolvido até a unidade de destinação;
- Sugere-se a coleta do efluente junto ao reservatório do efluente bruto no Sistema de Filtração Positiva, de modo a evitar o contato com o ambiente, reduzindo desta forma as perdas de BTEX por volatilização.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELHA, Pedro Miguel Rosa de Jesus. **Emissões gasosas durante a co-combustão de carvão com resíduos**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia. LISBOA. 2005

AHMED, Y. M. Z; EWAIS, E. M; ZAKI, Z. I. **Production of porous silica by the combustion of rice husk ash for tundish lining**. Elsevier. Journal of University of Science and Technology Beijing. Volume 15, Number 3, June 2008, Pag. 307

AIVALIOTI, Maria; POTHOUlaki, Despina; PAPOULIAS, Panagiotis; GIDARAKOS, Evangelos. **Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite**. Journal of Hazardous Materials, Volumes 207–208, 15 March 2012, Pages 136–146.

ALI, Ibraheem Othman; HASSAN, Ali Mostafa; SHAABAN, Salah Mohamed; SOLIMAN, Karam Seifelnasser. **Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb<sup>2+</sup> onto unmodified and surfactant-modified zeolite**. Elsevier. Separation and Purification Technology n°83. 2011. Pág. 38–44

ALFARO, Eduardo de Faria. **Estudos da Utilização da Cinza de Casca de Arroz como Carga em Matriz de Polipropileno e do Efeito da Radiação Ionizante sobre este Compósito**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área Tecnológica Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia vinculada à Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.

ALMEIDA, Rodrigues Suelen. **Pirólise rápida da casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Porto Alegre. RS. 2010.

ARAÚJO, David de Sousa Salema. **Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado**. Dissertação (mestrado em bioenergia). Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa. 2008

**AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL [2013b]**. Disponível em <[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/biomassa/5\\_3.htm](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/biomassa/5_3.htm)> acessado em: 16 jan. 2013.

**AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL [2013c]**. Disponível em <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/CombustivelPorClasse.cfm?Classe=Biomassa>> acessado em: 16 jan. 2013.

AQUINO, Carlos Augusto Bauer. Identificação de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) emitidos por Florestas na Região Amazônica. Dissertação (mestrado em Física e Meio Ambiente). Programa de Pós Graduação em Física e Meio Ambiente. Universidade Federal do Mato Grosso. MT. 2006.

ASENJO, Natalia G; ÁLVAREZ, Patricia; GRANDA, Marcos; BLANCO, Clara; SANTAMARÍA, Ricardo; MENÉNDEZ, Rosa. **High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater**. Elsevier. Journal of Hazardous Materials vol. 192. 2011. Pág. 1525– 1532. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.072>> acessado em: 29.04.2013

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA – ABAS. **EDUCAÇÃO: Contaminação e Remediação de Águas Subterrâneas**. Disponível em: [http://www.abas.org/educacao\\_contaminacao.php](http://www.abas.org/educacao_contaminacao.php) > Acessado em: 20 mar. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10.004: Resíduos Sólidos – classificação. Rio de Janeiro. 2004

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10.007: Amostragem de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro. 2004

BASHA, E. A; HASHIM, R; MAHMUD, H. B; MUNTOHAR, A. S. **Stabilization of residual soil with rice husk ash and cement**. Elsevier. Construction and Building Materials 19. 2005. Pág. 448–453.

BARROSO, Hileia dos Santos. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em organismos marinhos da Baía do Almirantado, Península Antártida**. Tese (doutor em ciências). Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.

BERNARDO, Luis Di. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro, RiMa, 2003. ISBN 85-86552-69-0

BERNARDO, Luiz Di; DANTAS, Angela Di Bernardo. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. Volume 2. 2ª edição. São Carlos. RiMa. 2005. ISBN 85-7656-068-2

BILLONG, Ndigui; MELO, U. C; KAMSEU, E; KINUTHIA, J. M; NJOPWOUO, D. **Improving hydraulic properties of lime–rice husk ash (RHA) binders with metakaolin (MK)**. Elsevier. Construction and Building Materials vol. 25. 2011. Pág. 2157–2161

BRASIL. Ministério Da Saúde. **Portaria N.º 2.914 de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão potabilidade. Disponível em <[http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)> Acesso em 21 mar. 2013

BRASIL. **Lei nº 12.787 de 11 de janeiro de 2013**. Dispõe sobre a Política Nacional de Irrigação. Disponível em < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2011-2014/2013/Lei/L12787.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2013/Lei/L12787.htm)> acesso em: 15 jan. 2013.

CALLISTER Jr, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ª edição. Rio de Janeiro. LTC, 2007. ISBN 978-85-216-1595-8.

CANDEL, Andreu Campos; ESTELLÉS, Maria Llobat; -AUCEJO, Adela Mauri. **Comparative evaluation of liquid chromatography versus gas chromatography using a**

**B-cyclodextrin stationary phase for the determination of BTEX in occupational environments.** Elsevier. Talanta, Volume 78, Issues 4–5, 15 June 2009, Pag. 1286–1292. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2009.01.055>> acessado em 28 abr. 2013

CARDOSO, Natalí Farias. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos.** Tese (doutorado em química). Programa de Pós Graduação em química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre. RS. 2012.

CALHEIRO, Daiane Calheiro. **Influência do uso de aditivos na moagem de cinza de casca de arroz para sua adequação como co-produto.** Dissertação (mestrado em Engenharia civil). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). São Leopoldo. RS. 2011.

CHAKRAVERTY A; MISHRA, P; BANERJEE, HD. **Investigation of combustion of raw and acid-leached rice hull for production of pure amorphous white silica.** J MaterSci. 1988. 23:21–4.

COBERTI, Carla Michele Custódio **Análise de risco para o sistema de plantio na cultura do arroz irrigado no Rio Grande do Sul.** Dissertação (mestrado em economia do desenvolvimento). Programa de Pós Graduação em Economia. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUC. Porto Alegre. 2010

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB: **Ficha de Informação Toxicológica: Benzeno [2013a].** Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/benzeno.pdf>> Acesso em: 17 de mar. de 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB: **Ficha de Informação Toxicológica: Tolueno [2013b].** Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/tolueno.pdf>> Acesso em: 19 de mar. de 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB: **Ficha de Informação Toxicológica: Etilbenzeno [2013c].** Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/etilbenzeno.pdf>> Acesso em: 19 de mar. de 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB: **Ficha de Informação Toxicológica: Xileno [2013d].** Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/xileno.pdf>> Acesso em: 19 de mar. de 2013

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n.º 430 de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 19 mar. 2013.

CORDEIRO, Guilherme Chagas. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concretos.** Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. Rio de Janeiro. 2006;

CORDEIRO, Luciana de Nazaré Pinheiro. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica.** Dissertação (mestrado em

engenharia). Programa de Pós Graduação em Engenharia civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Porto Alegre. 2009.

DELLA, Viviana Possamai. **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza e casca de arroz**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. 2001.

DELLA, V. P.; KUHN, I.;HOTZA, D. **Reciclagem de resíduos agroindustriais; cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica**. Cerâmica Industrial. Vo. 10. N.2. 2005; DEXHEIMER, L. **A pegada ecológica dos incidentes rodoviários**. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Porto Alegre. 2012.

DUART, Marcelo Adriano. **Estudo da Microestrutura do concreto com adição de cinza de casca de arroz residual sem beneficiamento**. Dissertação (mestrado em engenharia civil). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. RS. 2008.

**EMBRAPA CLIMA TEMPERADO**. Cultivo de Arroz Irrigado no Brasil. ISSN 1806-9207. Versão eletrônica. Novembro de 2005. Disponível em <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap01.htm>> Acesso em: 01 mar. 2013.

**EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA** Disponível em <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fojvokod02wyiv80bhgp5p9cxb3rg.html>> Acesso em: 04 mar. 2013.

ETCHEPARE, Ramiro Gonçalves. **Integração de processos no tratamento de efluentes de lavagem de veículos para reciclagem de água**. Dissertação (mestrado em engenharia). Programa de Pós Graduação em engenharia de minas, metalúrgica e materiais Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. RS. 2012

FANG, M; YANG, L; CHEN, G; SHI, Z; LUO, Z; CEN, K. **Experimental study on rice husk combustion in a circulating fluidized bed**. Fuel Processing Technology, Volume 85, Issue 11, 15 August 2004, Pag. 1273–1282.

FERNANDES, Alberto de Andrade. **Síntese de zeólitas e wolastonita a partir da cinza da casca de arroz**. Tese (doutorado em ciências na área de tecnologia nuclear-materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.

FÉRIS. Liliana Amaral. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento do carvão na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD**. Tese (doutorado em engenharia de minas, metalúrgica e materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS. Porto Alegre. 2001

FOO, K. Y; HAMEED, B. H. **Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste**. Elsevier. Advances in Colloid and Interface Science n.º 152 .2009. pág.39–47

FRICK, Julia Menegotto. **Avaliação de Pré-Tratamento de uma Corrente de Purga para um Sistema de Filtração por Membranas de Osmose Inversa Descartadas**. Dissertação (mestrado em engenharia). Programa de Pós Graduação em engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. RS. 2013

GIACOBBO, Alexandre. **Biorreator à membrana aplicado ao tratamento de efluentes**. Dissertação (mestrado em engenharia). Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre. 2010.

HAACK, Paulo Márcio. Desenvolvimento de sistema pressurizado para avaliação da adsorção de efluente oleoso. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Mecânica). Universidade do Vale do Rio dos Sinos- - UNISINOS. São Leopoldo. RS. 2011.

HOUNSLOW, Arthur W. **Water quality data: analysis and interpretation**. New York, Lewis Publishers, 1995. ISBN 0-87371-676-0

**INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE – IRI**. Disponível em <[http://www.irri.org/index.php?option=com\\_k2&view=itemlist&task=category&id=823&Itemid=100340&lang=en](http://www.irri.org/index.php?option=com_k2&view=itemlist&task=category&id=823&Itemid=100340&lang=en)> Acesso em: 26 dez. 2012;

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC: **Benzene** [2013a]. Disponível em < <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F-24.pdf>> Acesso em: 18 mar. 2013.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC: **Toluene** [2013b]. Disponível em < <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol47/mono47-7.pdf>> Acesso em: 18 mar. 2013.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC: **Xylenes** [2013c]. Disponível em < <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/mono71-58.pdf>> Acesso em: 19 mar. 2013.

**INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE – IRI**. Disponível em <[http://www.irri.org/index.php?option=com\\_k2&view=itemlist&task=category&id=823&Itemid=100340&lang=en](http://www.irri.org/index.php?option=com_k2&view=itemlist&task=category&id=823&Itemid=100340&lang=en)> Acesso em: 26 dez. 2012;

KARMAKAR, M.K; MANDAL, J; HALDAR, S; CHATTERJEEA, P.K. **Investigation of fuel gas generation in a pilot scale fluidized bed autothermal gasifier using rice husk**. Elsevier. Fuel. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.045>> Acessado em: 27 abr. 2013

KENES, Kudaybergenov; YERDOS, Ongarbayev; ZULKHAIR, Mansurov; YERLAN, Doszhanov. **Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption**. Elsevier. Journal of Non-Crystalline Solids n.º 358. 2012. pág. 2964–2969.

KIELING, Amanda Gonçalves; MORAES, Carlos Alberto Mendes; BREHM, Feliciane Andrade. **Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente**. Revista Estudos Tecnológicos - Vol. 5, n.º 3:351-362. set/dez. 2009. ISSN 1808-7310.

KIELING, Amanda Gonçalves. **Influencia da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente**. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil). Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS. São Leopoldo. RS. 2009.

KRUG, Lucas Fernando. **Influência do beneficiamento por peneiramento no comportamento de cinza de casca de arroz**: Estudo como adição pozolânica em concreto. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil). Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS. São Leopoldo. RS. 2011.

LATAYE, D. H; MISHRA, I. M; MALL, I. D. **Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): Parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects**. Elsevier. Journal of Hazardous Materials n.º 154. 2008. pág. 858–870.

LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas. Editora Átomo. 2005. ISBN 85-7670-030-1

LIU, Yan; GUO, Yupeng; ZHU, Yanchao; AN, Dongmin; GAO, Wei; WANG, Zhuo; Ma, Yuejia; Wang, Zichen. **A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash**. Journal of Hazardous Materials 186. 2011. Pág. 1314–1319.

MACHADO, Fernando Machado. **Nanotubos de carbono como adsorvente na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas: um estudo experimental e teórico**. Tese (doutorado em engenharia). Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre. 2012. 154 p.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia eletrônica de varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAl. Santa Catarina. 2013?. Disponível em: <[http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf)> acessado em: 26 abr. 2013.

MANE, Venkat S; MALL, Indra Deo; SRIVASTAVA, Vimal Chandra. **Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash**. Elsevier. Journal of Environmental Management vol. 84 .2007. pag.390–400.

MANIQUE, Márcia Cardoso; FACCINI, Candice Schmitt; ONOREVOLI, Bruna; BENVENUTTI, Edilson Valmir; CARAMÃO, Elina Bastos. **Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil**. Elsevier LTD. Fuel n.º 92 2012. Pág. 56-61

MARTÍNEZ, Juan Daniel; PINEDA, Tatiana; LÓPEZ, Pablo Juan; BETANCUR Mariluz. **Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash**. Elsevier. Energy n.º 36. 2011. Pag. 3846-3854.

MEYER, V.R. Encyclopedia of Analytical Science (2 ed.). **Chromatography:principles**. 2005. Pag. 98–105. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00089-3>> Acessado em: 13 de abr. 2013.

METCALF & EDDY INC. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. Ed. 4. New York, EUA. McGraw-Hill Companies. 2004.

**MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA [2013a]**. Disponível em < <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>> Acesso em: 15 jan. 2013

**MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA [2013b]**. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2013/03/mapa-e-ana-discutem-melhorias-na-eficiencia-do-uso-da-agua-na-agricultura>> Acesso em: 5 mar. 2013

**MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA. [2013c]** Disponível em <[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/Projecoes%20do%20Agronegocio%20Brasil%202011-20012%20a%202021-2022%20-%20Sintese\(2\).pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/Projecoes%20do%20Agronegocio%20Brasil%202011-20012%20a%202021-2022%20-%20Sintese(2).pdf)> Acesso em: 5 mar. 2013

MOLETTA, Natália Rodrigues. **Caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de biomassa de amilácea**. Trabalho de Conclusão (Tecnólogo em processos ambientais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2011;

MOURA, Cícero P; VIDAL, Carla B; BARROS, Allen L; COSTA Luelc S; VASCONCELLOS, Luiz C. G; DIAS, Francisco S; NASCIMENTO, Ronaldo F. **Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica**. Journal of Colloid and Interface Science 363. 2011. p. 626–634

NATARAJAN, E; NORDINA, A; RAO, A. N. **Overview of combustion and gasification of rice husk in fluidized bed reactors**. Elsevier. Biomass and Bioenergy Vol. 14. 1998. pag. 533–546. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)10060-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(97)10060-5)> acessado em: 27 abr. 2013.

**National Library of Medicine EUA – NLM: Toxicology Literature Online (TOXLINE)**. <Disponível em: <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?TOXLINE>> **Acesso em 19 mar. 2013** (NIKIEMA et al., 2007).

PECORA, V; GRISOLI, R; CORTEZ, C. L; MORENO, M; BRAUNE, A; LIMA, A; COELHO, S; NOGUEIRA, A. R; FERNANDES; L. E. D; SILVA, G. A; BERNSTAD SARAIVA SCHOTT, A. K. E. **Comparação do desempenho ambiental de alternativas para a destinação de resíduos sólidos urbanos com aproveitamento energético**. III Congresso Brasileiro em Gestão do Ciclo de Vida de Produtos e Serviços: “Novos desafios para um planeta sustentável”. Maringá. PR, Brasil. 2012. Disponível em: < [http://cenbio.iee.usp.br/download/projetos/IIICBGCV\\_ResiduosEASEWASTE\\_final\\_revisado.pdf](http://cenbio.iee.usp.br/download/projetos/IIICBGCV_ResiduosEASEWASTE_final_revisado.pdf)>. Acesso em: 24 abr. 2013.

POUEY, Maria Fernandes Tereza. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. Tese (Doutorado em engenharia civil). Programa de pós graduação em engenharia civil- PPGEC. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre. RS 2006

PROVENZI, G. **Biorreator à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes: Estudos hidrodinâmicos e Físicoquímicos no controle da colmatação**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis. 2005.

QUEIROZ, Sérgio Carlos Bernado. **Utilização de Dupla Filtração, Oxidação e Adsorção com Carvão Ativado Pulverizado no Tratamento de Água Eutrofizada**. Dissertação (Mestrado em recursos hídricos e saneamento ambiental). Programa de pós graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre. RS 2010.

RAMADHANSYAH, P. J; MAHYUN, A. W; SALWA, M. Z. B; ABU BAKAR, B. H; MEGAT JOHARI, M. A; WAN IBRAHIM, M. H. **Thermal Analysis and Pozzolanic Index of Rice Husk Ash at Different Grinding Time**. Elsevier. Procedia Engineering 50. 2012. Pág. 101 – 109

REALI, Marco Antônio Penalva; PAZ, Lyda Patrícia Sogobal; DANIEAL, Luiz Antônio. In Calijuri, Maria do Carmo; CUNHA, Davi Gasparini Fernandes. **Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão**. Rio de Janeiro. Elsevier. 2013

RESCHKE, Karina Schu dos Santos. **Estudos Microbiológicos para Tratamento de Água Subterrânea por Hidrocarbonetos**. Dissertação (mestrado em engenharia civil). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. 2012.

**SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA. SNA. [2011]**. Oportunidades de investimentos no agronegócio. Disponível em < <http://sna.agr.br/2011/06/oportunidades-de-investimentos-no-agronegocio>> acessado em 15 jan. 2013.

**SISTEMA DE INFORMAÇÕES ENERGÉTICAS – INFOENER [2013a?]**. Disponível em < [http://infoener.iee.usp.br/scripts/biomassa/br\\_lenha.asp](http://infoener.iee.usp.br/scripts/biomassa/br_lenha.asp)> Acesso em: 26 fev. 2013.

**SISTEMA DE INFORMAÇÕES ENERGÉTICAS – INFOENER [2013b?]**. Disponível em [http://infoener.iee.usp.br/scripts/biomassa/br\\_carvao.asp](http://infoener.iee.usp.br/scripts/biomassa/br_carvao.asp) Acesso em: 26 fev. 2013.

SRIVASTAVA, Vimal Chandra; MALL, Indra Deo; MISHRA, Indra Mani. **Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA**. Elsevier. Journal of Hazardous Materials B134. 2006. Pág. 257–267

VLAEV, L; PETKOV, P; DIMITROV, A; GENIEVA, S. **Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers n.º42. Elsevier B.V. 2011 (957-964).

VIDAL, Carla B; RAULINO, Giselle, S. C; BARROS, Allen L.; LIMA Ari C. A; RIBEIRO, JEFERSON P; PIRES, Marçal J. R; NASCIMENTO, Ronaldo F. **BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite.** Elsevier. Journal of Environmental Management n.º112. 2012. Pág. 178 -185

TATTO, Janaina. **Comportamento filtrante de geotêxtis não tecidos sob diferentes condições de apoio.** Dissertação (mestrado em geotecnia). Universidade de Brasília. Brasília. 2010.

TCHOBANOGLIOUS, George; SCHROEDER, Edward D. **Water quality: characteristics, modeling, modification.** Addison-Wesley Publishing Company, California, 1987. ISBN 0-201-05433-7

XU, Weiting; LO, Tommy Y; MEMON, Shazim Ali. **Microstructure and reactivity of rich husk ash.** Elsevier. Construction and Building Materials nº 29. 2012. Pág. 541–547

YUAN, P.; WU, D.Q.; He, H.P., LIN, Z.Y. **The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study,** Appl. Surf. Sci. 227, 2004

ZAIN, M. F. M; ISLAM, M. N; MAHMUD, F; JAMIL, M. **Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material.** Elsevier. Construction and Building Materials Vol. 25. 2011. Pag. 798–805.

ZAMBERLAN, C. O.; SONAGLIO, C. M.. **A produção orizícola brasileira a partir da década de 1990: evolução e perspectivas econômicas.** Qualit@s Revista Eletrônica. ISSN 16774280. Vol. 1. N° 1 (2011). Disponível em <<http://revista.uepb.edu.br/index.php/qualitas/article/viewFile/1155/586>> acesso em: 05 mar. 2013

ZATTI, Daniel D`Agnoluzzo. **Avaliação do uso de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração no Tratamento de Efluentes de um Biodigestor Anaeróbio.** Trabalho de Conclusão (engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

## APÊNDICES

# APÊNDICE A – CURVA CROMATOGRÁFICA

08/07/2014 11:14

Calibration C:\Clarity\WORK1\Calib\Curva 0.01 a 1 mg-L BTEX range 1.cal.CAL

Page 1 of 7



## Clarity - Chromatography SW

DataApex

www.dataapex.com

Calibration : Curva 0.01 a 1 mg-L BTEX range 1.cal  
 Description :  
 Created : 08/07/2014 11:05:47

By : Liquido  
 Modified : 08/07/2014 11:13:58

Calculation : ESTD  
 Calibrate : Automatic  
 Change Response : Enable  
 Update Reten. Time : Enable  
 Deviation Limit : Not Used  
 Default Injected Volume : Not Used

Mode : Calibrate  
 Recalibration Type : Average  
 Weight : 0,25  
 Search Criteria : 0,00%  
 Correlation Limit : Not Used

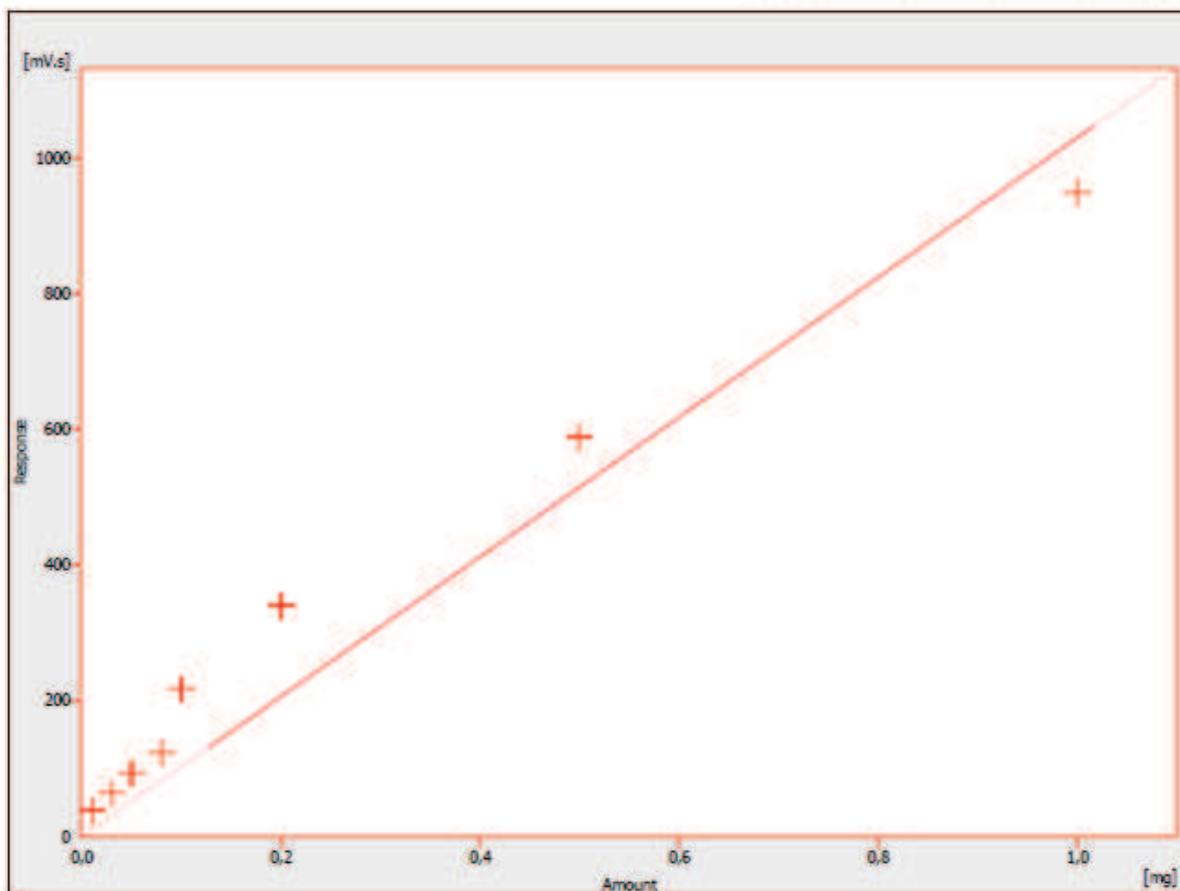
Calibration Summary Table (ESTD - Curva 0.01 a 1 mg-L BTEX range 1.cal - Signal 1)

Used	Compound Name	Reten. Time	Left Window	Right Window	Peak Type	Peak Color	LOD	LOQ	RB	Resp. Factor
<input checked="" type="checkbox"/>	Benzeno	4,770	0,200 min	0,200 min	Ordnr		0,000	0,000	A	0,0000
<input checked="" type="checkbox"/>	Tolueno	6,460	0,200 min	0,200 min	Ordnr		0,000	0,000	A	0,0000
<input checked="" type="checkbox"/>	Etilbenzeno	6,527	0,200 min	0,200 min	Ordnr		0,000	0,000	A	0,0000
<input checked="" type="checkbox"/>	P-Xileno	6,710	0,200 min	0,200 min	Ordnr		0,000	0,000	A	0,0000
<input checked="" type="checkbox"/>	M-Xileno	6,887	0,200 min	0,200 min	Ordnr		0,000	0,000	A	0,0000
<input checked="" type="checkbox"/>	O-Xileno	10,197	0,200 min	0,200 min	Ordnr		0,000	0,000	A	0,0000

Benzeno - Signal 1 - 4,77 min.

Peak Type : Ordnr  
 Left Window : 0,2 min  
 Right Window : 0,2 min  
 Response Base : Area  
 Curve Fit Type : Linear  
 Origin : Curve from Zero  
 Weighting Method : None  
 Subst. Equation :  $Y = 1029,28091 * X$   
 Correlation Coef. : 0,9861274  
 Residium : 73,31215 [mV.s]  
 Linearisation X : None  
 Linearisation Y : None

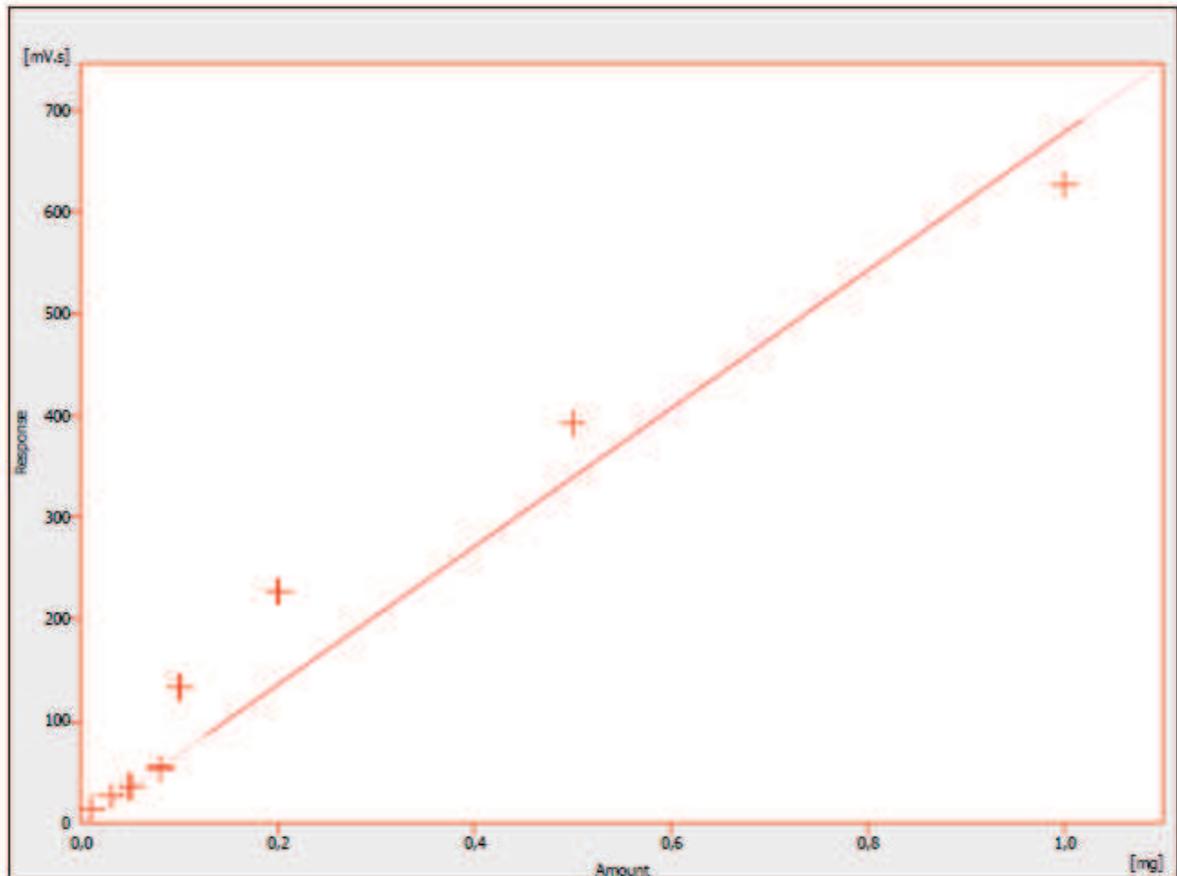
	Response	Amount	Resp. Factor	Ret. No.	Used
1	38,6011	0,0100	0,0003	1	<input checked="" type="checkbox"/>
2	62,9563	0,0300	0,0005	1	<input checked="" type="checkbox"/>
3	92,5257	0,0500	0,0005	1	<input checked="" type="checkbox"/>
4	123,8563	0,0800	0,0006	1	<input checked="" type="checkbox"/>
5	216,7110	0,1000	0,0005	1	<input checked="" type="checkbox"/>
6	340,1857	0,2000	0,0006	1	<input checked="" type="checkbox"/>
7	588,4820	0,5000	0,0008	1	<input checked="" type="checkbox"/>
8	947,4964	1,0000	0,0011	1	<input checked="" type="checkbox"/>
9	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
10	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
11	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
12	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
13	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
14	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
15	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
16	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
17	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
18	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
19	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
20	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
BL	0,0000	Blank	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>



Tolueno - Signal 1 - 6,46 min.

Peak Type : Ordnr  
 Left Window : 0,2 min  
 Right Window : 0,2 min  
 Response Base : Area  
 Curve Fit Type : Linear  
 Origin : Curve from Zero  
 Weighting Method : None  
 Subst. Equation :  $Y = 676,89867 * X$   
 Correlation Coef. : 0,9615352  
 Residuum : 44,89663 [mV.s]  
 Linearisation X : None  
 Linearisation Y : None

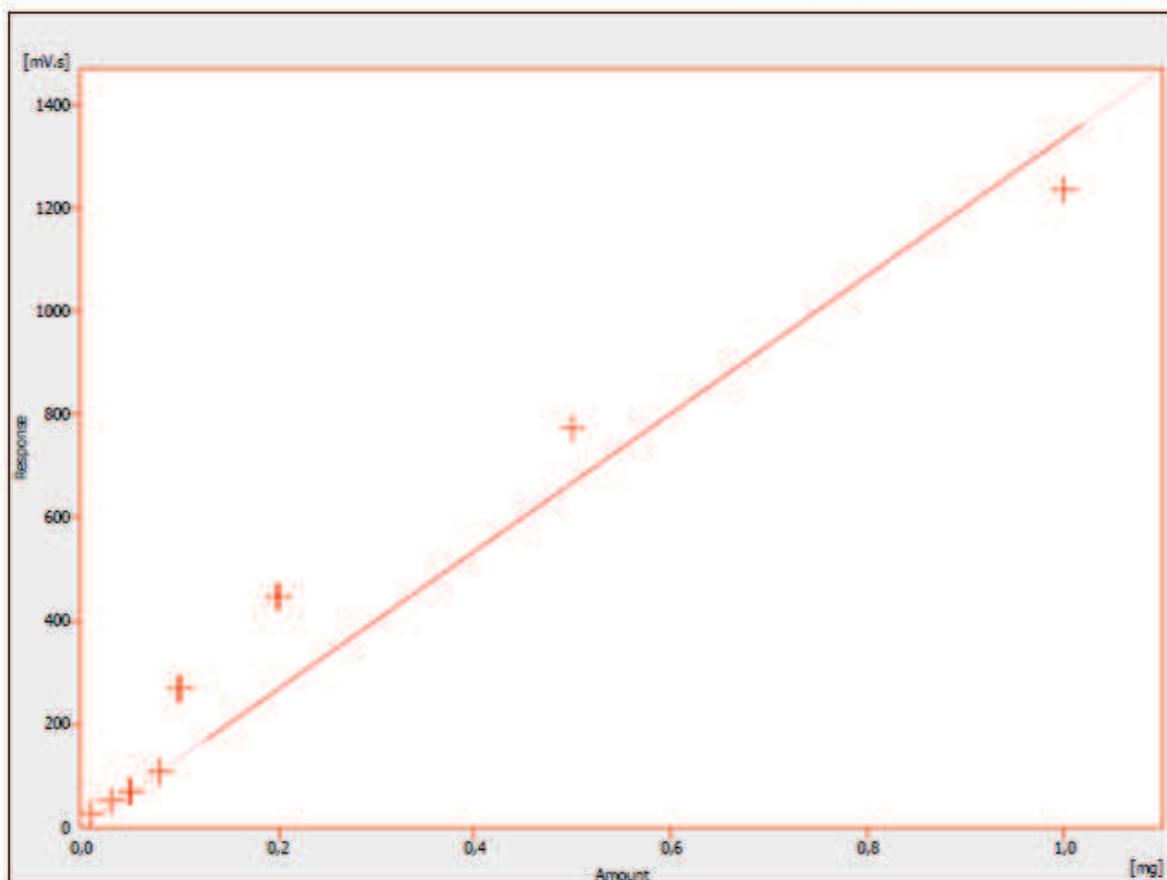
	Response	Amount	Resp. Factor	Rec No.	Used
1	13,5207	0,0100	0,0007	1	<input checked="" type="checkbox"/>
2	25,7416	0,0300	0,0012	1	<input checked="" type="checkbox"/>
3	34,9053	0,0500	0,0014	1	<input checked="" type="checkbox"/>
4	53,7344	0,0800	0,0015	1	<input checked="" type="checkbox"/>
5	133,1555	0,1000	0,0008	1	<input checked="" type="checkbox"/>
6	226,7260	0,2000	0,0009	1	<input checked="" type="checkbox"/>
7	392,9525	0,5000	0,0013	1	<input checked="" type="checkbox"/>
8	627,2009	1,0000	0,0016	1	<input checked="" type="checkbox"/>
9	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
10	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
11	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
12	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
13	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
14	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
15	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
16	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
17	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
18	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
19	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
20	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
BL	0,0000	Blank	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>



Etilbenzeno - Signal 1 - 8,527 min.

Peak Type : Ordnr  
 Left Window : 0,2 min  
 Right Window : 0,2 min  
 Response Base : Area  
 Curve Fit Type : Linear  
 Origin : Curve from Zero  
 Weighting Method : None  
 Subst. Equation :  $Y = 1336,84638 \cdot X$   
 Correlation Coef. : 0,9811605  
 Residuum : 89,72255 [mV.s]  
 Linearisation X : None  
 Linearisation Y : None

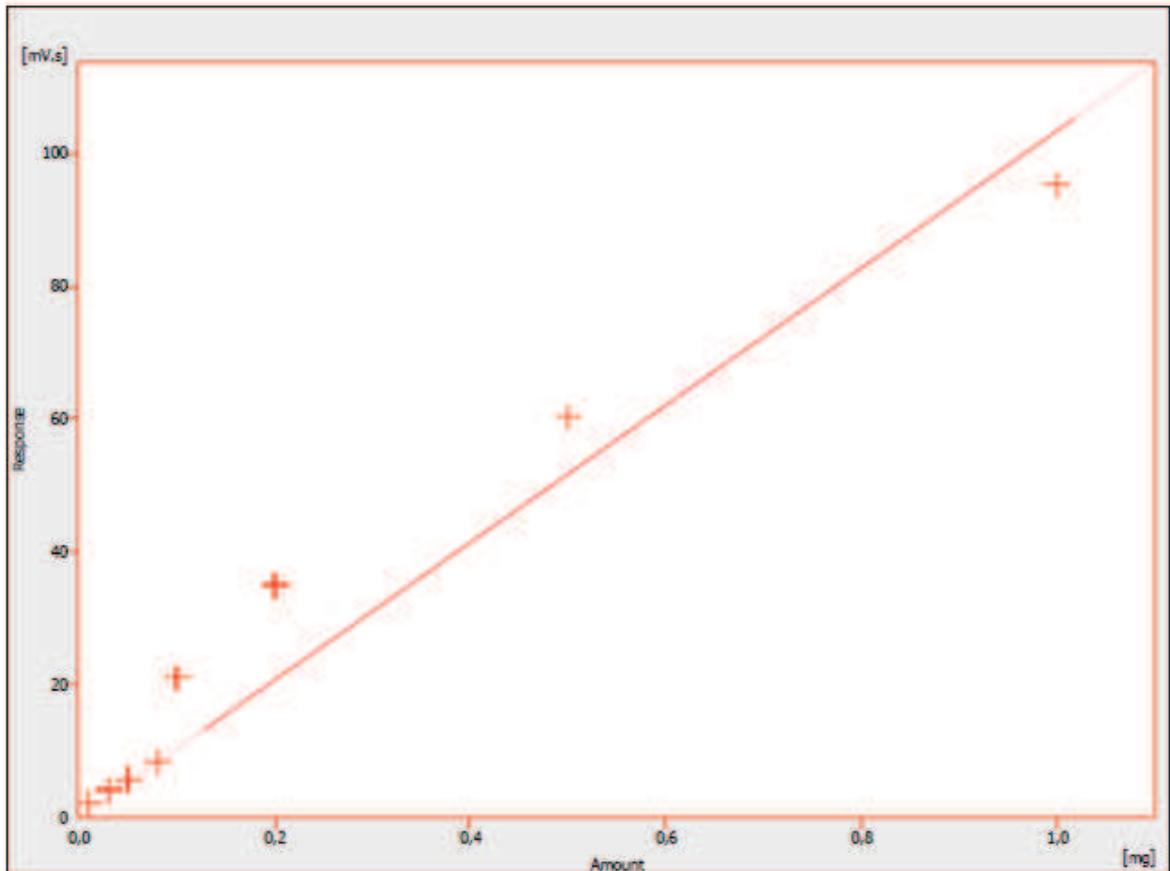
	Response	Amount	Resp. Factor	Rec No.	Used
1	27,0718	0,0100	0,0004	1	<input checked="" type="checkbox"/>
2	51,2574	0,0300	0,0006	1	<input checked="" type="checkbox"/>
3	69,4092	0,0500	0,0007	1	<input checked="" type="checkbox"/>
4	107,6691	0,0800	0,0007	1	<input checked="" type="checkbox"/>
5	269,8175	0,1000	0,0004	1	<input checked="" type="checkbox"/>
6	446,7192	0,2000	0,0004	1	<input checked="" type="checkbox"/>
7	773,0172	0,5000	0,0006	1	<input checked="" type="checkbox"/>
8	1234,4085	1,0000	0,0008	1	<input checked="" type="checkbox"/>
9	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
10	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
11	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
12	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
13	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
14	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
15	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
16	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
17	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
18	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
19	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
20	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
BL	0,0000	Blank	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>



P-Xileno - Signal 1 - 8,71 min.

Peak Type : Ordnr  
 Left Window : 0,2 min  
 Right Window : 0,2 min  
 Response Base : Area  
 Curve Fit Type : Linear  
 Origin : Curve from Zero  
 Weighting Method : None  
 Subst. Equation :  $Y = 103,44839 * X$   
 Correlation Coef. : 0,9600795  
 Residium : 7,15634 [mV.s]  
 Linearisation X : None  
 Linearisation Y : None

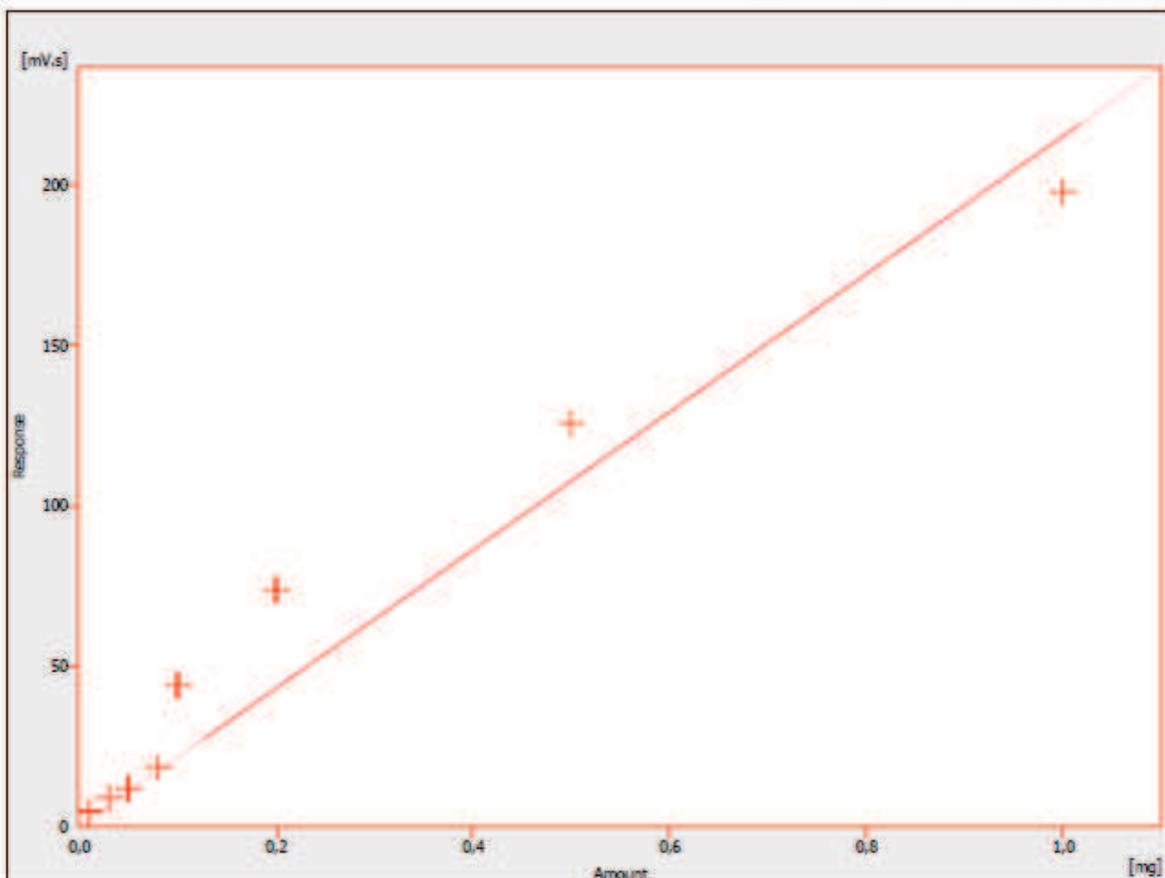
	Response	Amount	Resp. Factor	Rec No.	Used
1	2,1576	0,0100	0,0046	1	<input checked="" type="checkbox"/>
2	4,1189	0,0300	0,0073	1	<input checked="" type="checkbox"/>
3	5,5359	0,0500	0,0090	1	<input checked="" type="checkbox"/>
4	8,4371	0,0800	0,0095	1	<input checked="" type="checkbox"/>
5	20,9798	0,1000	0,0048	1	<input checked="" type="checkbox"/>
6	34,9941	0,2000	0,0057	1	<input checked="" type="checkbox"/>
7	60,2433	0,5000	0,0083	1	<input checked="" type="checkbox"/>
8	95,1917	1,0000	0,0105	1	<input checked="" type="checkbox"/>
9	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
10	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
11	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
12	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
13	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
14	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
15	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
16	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
17	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
18	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
19	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
20	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
BL	0,0000	Blank	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>



M-Xileno - Signal 1 - 8,887 min.

Peak Type : Ordnr  
 Left Window : 0,2 min  
 Right Window : 0,2 min  
 Response Base : Area  
 Curve Fit Type : Linear  
 Origin : Curve from Zero  
 Weighting Method : None  
 Subst. Equation :  $Y = 215,46461 * X$   
 Correlation Coef. : 0,9796378  
 Residium : 15,15186 [mV.s]  
 Linearisation X : None  
 Linearisation Y : None

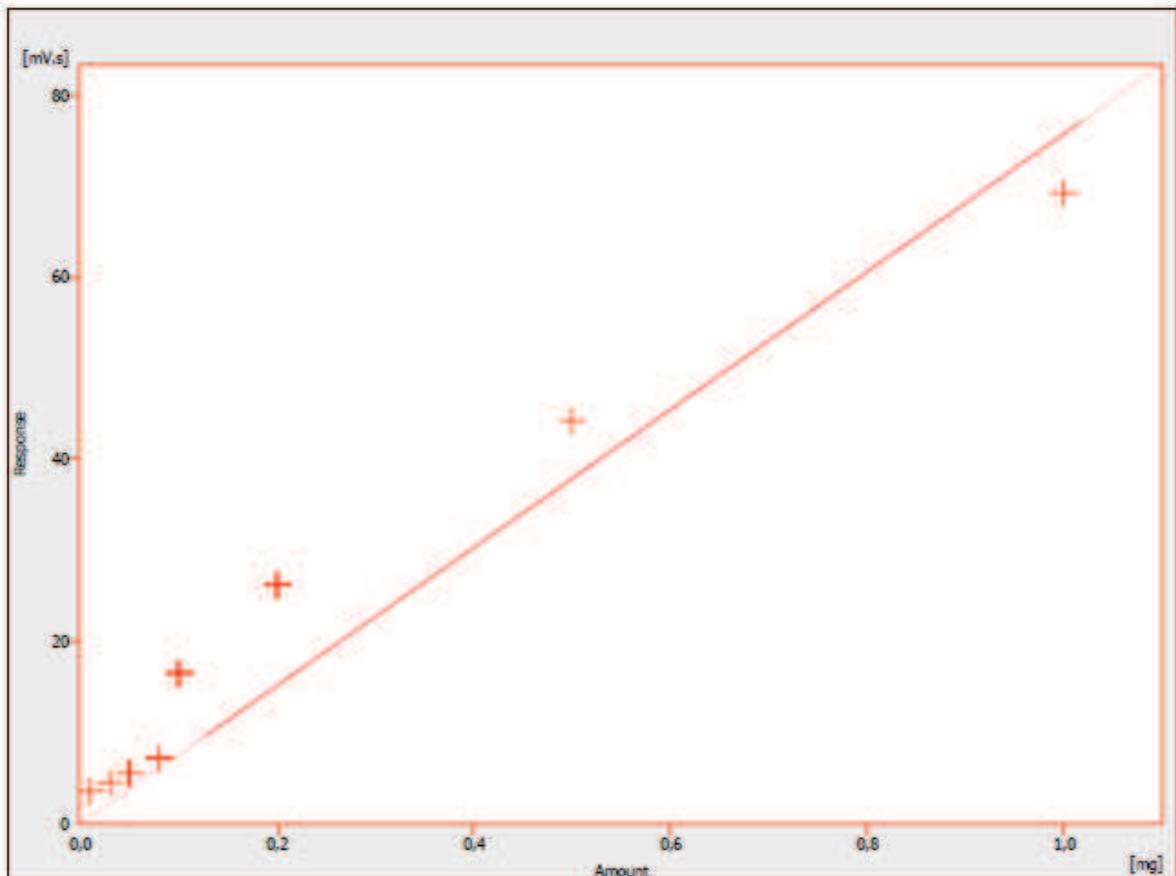
	Response	Amount	Resp. Factor	Rec No.	Used
1	4,6287	0,0100	0,0022	1	<input checked="" type="checkbox"/>
2	8,7253	0,0300	0,0034	1	<input checked="" type="checkbox"/>
3	11,7862	0,0500	0,0042	1	<input checked="" type="checkbox"/>
4	18,2681	0,0800	0,0044	1	<input checked="" type="checkbox"/>
5	43,8013	0,1000	0,0023	1	<input checked="" type="checkbox"/>
6	73,5866	0,2000	0,0027	1	<input checked="" type="checkbox"/>
7	125,6527	0,5000	0,0040	1	<input checked="" type="checkbox"/>
8	197,9545	1,0000	0,0051	1	<input checked="" type="checkbox"/>
9	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
10	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
11	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
12	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
13	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
14	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
15	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
16	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
17	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
18	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
19	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
20	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
BL	0,0000	Blank	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>



O-Xileno - Signal 1 - 10,197 min.

Peak Type : Ordnr  
 Left Window : 0,2 min  
 Right Window : 0,2 min  
 Response Base : Area  
 Curve Fit Type : Linear  
 Origin : Curve from Zero  
 Weighting Method : None  
 Subst. Equation :  $Y = 75,82271 * X$   
 Correlation Coef. : 0,9804628  
 Residium : 5,78891 [mV.s]  
 Linearisation X : None  
 Linearisation Y : None

	Response	Amount	Resp. Factor	Rec No.	Used
1	3,5039	0,0100	0,0029	1	<input checked="" type="checkbox"/>
2	4,4482	0,0300	0,0067	1	<input checked="" type="checkbox"/>
3	5,5192	0,0500	0,0091	1	<input checked="" type="checkbox"/>
4	7,2126	0,0800	0,0111	1	<input checked="" type="checkbox"/>
5	16,5293	0,1000	0,0060	1	<input checked="" type="checkbox"/>
6	26,2433	0,2000	0,0076	1	<input checked="" type="checkbox"/>
7	44,2063	0,5000	0,0113	1	<input checked="" type="checkbox"/>
8	69,2940	1,0000	0,0144	1	<input checked="" type="checkbox"/>
9	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
10	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
11	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
12	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
13	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
14	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
15	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
16	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
17	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
18	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
19	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
20	0,0000	0,0000	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>
BL	0,0000	Blank	0,0000	0	<input checked="" type="checkbox"/>



## APÊNDICE B – RESULTADO DA ANÁLISE DE DXR PARA A AMOSTRA DE CCA I B

X'Pert HighScore PANalytical	X'Pert HighScore Report 	date: 12/11/14 for internal use only
---------------------------------	--	---

### Fantastic report on Document1



#### Distribution:

Name	Function	0.1	0.5	1.0
N.N.-999	Masterking Group Manager (MGM)	✓		
N.N.-998	Product Ontwikkelt Manager (POM)	✓		
N.N.-1	(AS)			✓
N.N.-2	(DS)			✓
N.N.-3	(BS)			✓
T.P.	Supervisor All Coding			✓

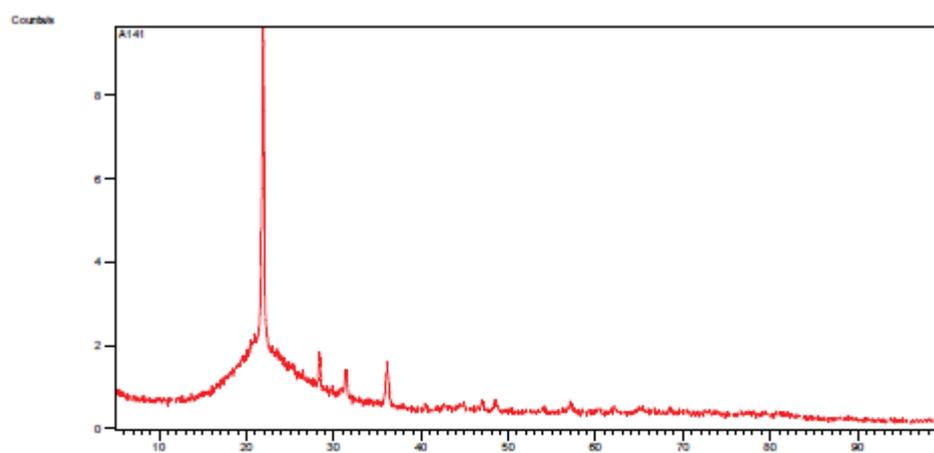
Last saved by Arquiteto Rodrigo	Draft	file: 01 - DRX CCA I B _ A141-21	rev: 1
© 2014 PANalytical B.V. All Rights Reserved			No. of pages: 1/7

**Table of Contents:**

TABLE OF CONTENTS:.....	2
ANCHOR SCAN PARAMETERS: (BOOKMARK1).....	3
GRAPHICS: (BOOKMARK2).....	4
PEAK LIST: (BOOKMARK 3).....	5
IDENTIFIED PATTERNS LIST: (BOOKMARK4).....	6
PLOT OF IDENTIFIED PHASES: (BOOKMARK 5) .....	6
DOCUMENT HISTORY: (BOOKMARK 6).....	7

**Anchor Scan Parameters:** (Bookmark1)

Dataset Name	A141
File name	C:\Users\Arquiteto Rodrigo\Desktop\DRX\Nova pasta\A141.rd
Comment	File created with PowDLL. Nikos Kourkoum elis (nkourkou@cc.uoi.gr)
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	None
Start Position	5.0750
End Position	99.9750
Step Size	0.0500
Scan Step Time [s]	411.2000
Scan Type	Continuous
Offset	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	1.0000
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Measurement Temperature [°C]	549.25
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 35 kV
Diffractometer Type	Undefined
Diffractometer Number	1
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

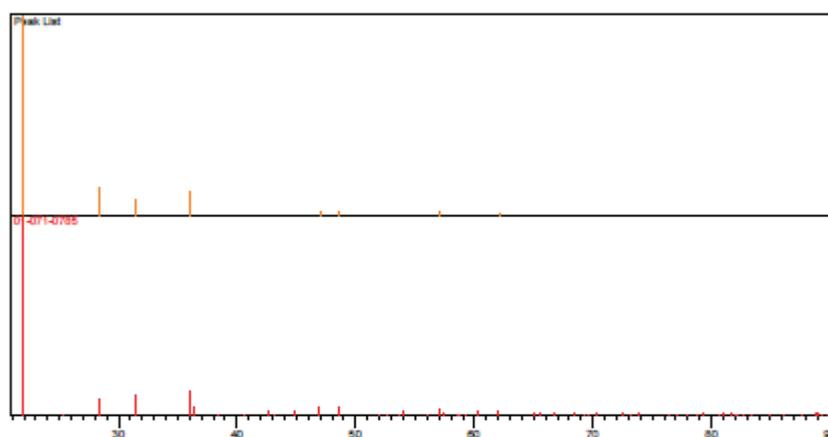
**Graphics:** (Bookmark2)

**Peak List:** (Bookmark 3)

	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]		Matched by
21,9290	3718,08	0,1968	100,00	0,2362	01-071-0785
28,3764	523,02	0,1968	14,07	0,2362	01-071-0785
31,4146	313,35	0,2952	8,43	0,3542	01-071-0785
36,0861	457,66	0,2460	12,31	0,2952	01-071-0785
46,9796	87,46	0,2952	2,35	0,3542	01-071-0785
48,5155	99,33	0,3936	2,67	0,4723	01-071-0785
57,0636	82,01	0,7872	2,21	0,9446	01-071-0785
62,1084	54,38	0,7200	1,46	0,8640	01-071-0785

**Identified Patterns List:** (Bookmark4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2 $\theta$ ]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-071-0785	69	Cristobalite low	0,000	1,000	Si O <sub>2</sub>

**Plot of Identified Phases:** (Bookmark 5)

**Document History:** (Bookmark 6)

## Insert Measurement:

- File name = "A141.rd"
- Modification time = "21/02/2014 20:56:11"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## Determine Background:

- Correction method = "Automatic"
- Bending factor = "0"
- Use smoothed input data = "Yes"
- Granularity = "50"
- Add to net scan = "Nothing"
- Modification time = "21/02/2014 20:24:54"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## Search Peaks:

- Minimum significance = "2,00"
- Minimum tip width = "0,01"
- Maximum tip width = "1,00"
- Peak base width = "2,00"
- Method = "Top of smoothed peak"
- Modification time = "05/12/2013 22:52:29"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## Search &amp; Match:

- Data source = "Profile and peak list"
- Restriction = "Restriction set"
- Description = "Minerals subfile only"
- All of: elements = ""
- At least one of: elements = ""
- None of: elements = ""
- Maximum no. of elements = "105"
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"
- Skip marked as deleted by a user = "No"
- Skip non ambient pressure = "No"
- Skip non ambient temperature = "No"
- Quality marks set = ""
- Subfiles = "M"
- Scoring schema = "Single phase"
- Auto residue = "Yes"
- Match intensity = "Yes"
- Demote unmatched strong = "Yes"
- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "No"
- Modification time = "21/02/2014 20:43:18"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## APÊNDICE C – RESULTADO DA ANÁLISE DE DXR PARA A AMOSTRA DE CCA I S

X'Pert HighScore PANalytical	X'Pert HighScore Report 	date: 12/11/14 for internal use only
---------------------------------	--	---

### Fantastic report on Document1



**Distribution:**

Name	Function	0.1	0.5	1.0
NN.-999	Mastering Group Manager (MGM)	✓		
NN.-998	Product Ontwikkelt Manager (POM)	✓		
NN.-1	(AS)			✓
NN.-2	(DS)			✓
NN.-3	(BS)			✓
T.P.	Supervisor All Coding			✓

Last saved by Arquiteto Rodrigo	Draft	file: 02 - DRX CCA I S _ A142	rev: 1
© 2014 PANalytical B.V. All Rights Reserved			No. of pages: 1/7

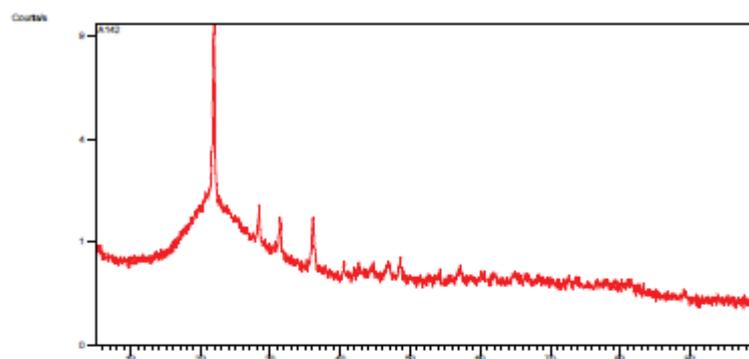
**Table of Contents:**

TABLE OF CONTENTS:.....	2
ANCHOR SCAN PARAMETERS: (BOOKMARK1).....	3
GRAPHICS: (BOOKMARK2).....	4
PEAK LIST: (BOOKMARK 3).....	5
IDENTIFIED PATTERNS LIST: (BOOKMARK4).....	6
PLOT OF IDENTIFIED PHASES: (BOOKMARK 5) .....	6
DOCUMENT HISTORY: (BOOKMARK 6).....	7

## Anchor Scan Parameters: (Bookmark1)

Dataset Name	A142
File name	C:/Users/Arquiteto Rodrigo/Desktop/DRX Nova
path	A142.rd
Comment	File created with PowDLL. Nikos Kourkoun elis (nkourkou@cc.uoi.gr)
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	None
Start Position	5,0750
End Position	99,9750
Step Size	0,0500
Scan Step Time [s]	411,2000
Scan Type	Continuous
Offset	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	1,0000
Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	0,1000
Measurement Temperature [°C]	549,25
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
K-Beta [Å]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	30 mA, 35 kV
Diffractometer Type	Undefined
Diffractometer Number	1
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist Focus-Diverg. Slit [mm]	91,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

## Graphics: (Bookmark2)

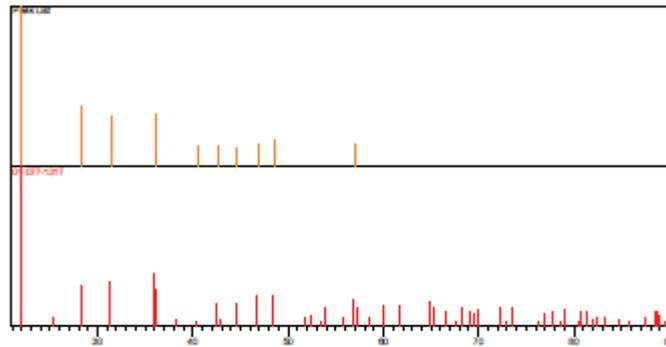


## Peak List: (Bookmark 3)

	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]		Matched by
21.9249	3784.19	0.1968	100.00	0.2362	01-077-1317
28.3833	538.81	0.1968	14.24	0.2362	01-077-1317
31.4082	380.78	0.2460	10.06	0.2952	01-077-1317
36.0793	407.71	0.1968	10.77	0.2362	01-077-1317
40.5143	64.34	0.2952	1.70	0.3542	01-077-1317
42.6548	69.28	0.2952	1.83	0.3542	01-077-1317
44.5343	49.88	0.5904	1.32	0.7085	01-077-1317
46.8930	77.25	0.4920	2.04	0.5904	01-077-1317
48.5385	99.00	0.2952	2.62	0.3542	01-077-1317
57.0402	74.40	0.7200	1.97	0.8640	01-077-1317

**Identified Patterns List:** (Bookmark4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2 $\theta$ ]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-077-1317	66	Cristobalite low, syn	0,000	0,932	Si O <sub>2</sub>

**Plot of Identified Phases:** (Bookmark 5)

**Document History:** (Bookmark 6)**Insert Measurement:**

- File name = "A142.rd"
- Modification time = "21/02/2014 21:01:12"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Determine Background:**

- Correction method = "Automatic"
- Bending factor = "0"
- Use smoothed input data = "Yes"
- Granularity = "50"
- Add to net scan = "Nothing"
- Modification time = "21/02/2014 20:24:54"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Search Peaks:**

- Minimum significance = "2,00"
- Minimum tip width = "0,01"
- Maximum tip width = "1,00"
- Peak base width = "2,00"
- Method = "Top of smoothed peak"
- Modification time = "05/12/2013 22:52:29"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Search & Match:**

- Data source = "Profile and peak list"
- Restriction = "Restriction set"
- Description = "Minerals subfile only"
- All of elements = ""
- At least one of elements = ""
- None of elements = ""
- Maximum no. of elements = "105"
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"
- Skip marked as deleted by a user = "No"
- Skip non ambient pressure = "No"
- Skip non ambient temperature = "No"
- Quality marks set = ""
- Subfiles = "M"
- Scoring schema = "Single phase"
- Auto residue = "Yes"
- Match intensity = "Yes"
- Demote unmatched strong = "Yes"
- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "No"
- Modification time = "21/02/2014 20:43:18"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## APÊNDICE D – RESULTADO DA ANÁLISE DE DXR PARA A AMOSTRA DE CCA II B

X'Pert HighScore PANalytical	X'Pert High Score Report 	date: 12/11/14 for internal use only
---------------------------------	---	---

### Fantastic report on Document1



**Distribution:**

Name	Function	0.1	0.5	1.0
NN.-999	Masterking Group Manager (MGM)	✓		
NN.-998	Product Ontwikkelt Manager (POM)	✓		
NN.-1	(AS)			✓
NN.-2	(DS)			✓
NN.-3	(BS)			✓
T.P.	Supervisor All Coding			✓

Last saved by Arquiteto Rodrigo	Draft	file: 03 - DRX CCA II B _A139_21	rev: 1
© 2014 PANalytical B.V. All Rights Reserved			No. of pages: 1/9

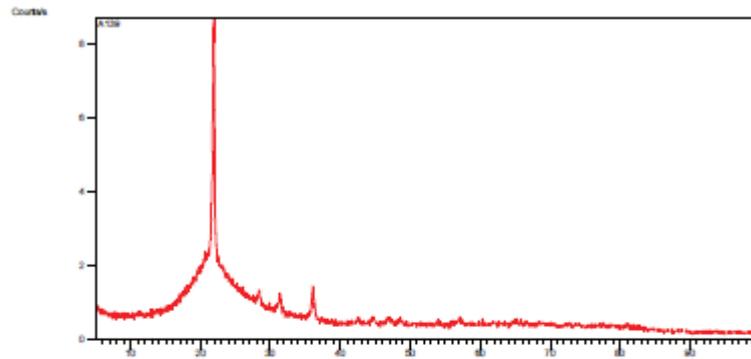
**Table of Contents:**

<b>TABLE OF CONTENTS:</b> .....	2
<b>ANCHOR SCAN PARAMETERS: (BOOKMARK1)</b> .....	3
<b>GRAPHICS: (BOOKMARK2)</b> .....	4
<b>PEAK LIST: (BOOKMARK 3)</b> .....	5
<b>IDENTIFIED PATTERNS LIST: (BOOKMARK4)</b> .....	6
<b>PLOT OF IDENTIFIED PHASES: (BOOKMARK 5)</b> .....	6
<b>DOCUMENT HISTORY: (BOOKMARK 6)</b> .....	7

**Anchor Scan Parameters:** (Bookmark)

Dataset Name	A139
File name	C:\Users\Arqueto Rodrigo\Desktop\DRX\Nova
path	A139.rd
Comment	File created with PowDLL. Nikos Kourkoun elis (nkourkou@cc.uoi.gr)
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	None
Start Position	5,0750
End Position	99,9750
Step Size	0,0500
Scan Step Time [s]	411,2000
Scan Type	Continuous
Offset	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	1,0000
Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	0,1000
Measurement Temperature [°C]	549,25
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
K-Beta [Å]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	30 mA, 35 kV
Diffractometer Type	Undefined
Diffractometer Number	1
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

Graphics: (Bookmark2)

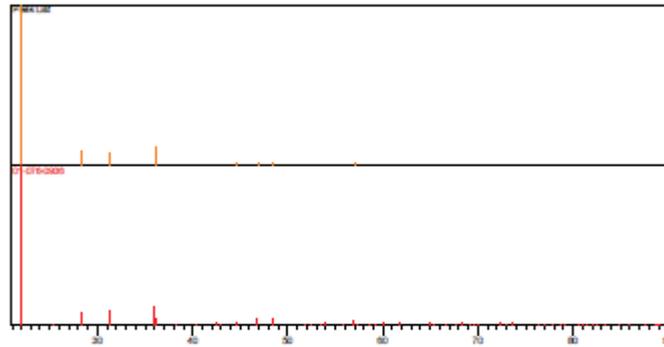


**Peak List:** (Bookmark 3)

	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]		Matched by
21,9085	3339,34	0,2460	100,00	0,2952	01-076-0936
28,3439	314,85	0,2952	9,43	0,3542	01-076-0936
31,3573	284,70	0,3936	8,53	0,4723	01-076-0936
36,0832	400,44	0,2460	11,99	0,2952	01-076-0936
44,6298	62,34	0,5904	1,87	0,7085	01-076-0936
46,9540	73,44	0,5904	2,20	0,7085	01-076-0936
48,4977	65,54	0,5904	1,96	0,7085	01-076-0936
57,0472	78,07	0,9600	2,34	1,1520	01-076-0936

**Identified Patterns List:** (Bookmark4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2 $\theta$ ]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-076-0936	59	Cristobalite low	0,000	0,982	Si O <sub>2</sub>

**Plot of Identified Phases:** (Bookmark 5)

**Document History:** (Bookmark 6)**Insert Measurement:**

- File name = "A139.rd"
- Modification time = "21/02/2014 20:31:34"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Determine Background:**

- Correction method = "Automatic"
- Bending factor = "0"
- Use smoothed input data = "Yes"
- Granularity = "50"
- Add to net scan = "Nothing"
- Modification time = "21/02/2014 20:24:54"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Search Peaks:**

- Minimum significance = "2,00"
- Minimum tip width = "0,01"
- Maximum tip width = "1,00"
- Peak base width = "2,00"
- Method = "Top of smoothed peak"
- Modification time = "05/12/2013 22:52:29"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Search & Match:**

- Data source = "Profile and peak list"
- Restriction = "Restriction set"
- Description = "Minerals subfile only"
- All of elements = ""
- At least one of elements = ""
- None of elements = ""
- Maximum no. of elements = "105"
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"
- Skip marked as deleted by a user = "No"
- Skip non ambient pressure = "No"
- Skip non ambient temperature = "No"
- Quality marks set = ""
- Subfiles = "M"
- Scoring schema = "Single phase"
- Auto residue = "Yes"
- Match intensity = "Yes"
- Demote unmatched strong = "Yes"
- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "No"
- Modification time = "21/02/2014 20:02:01"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Search Peaks:**

- Minimum significance = "2,00"
- Minimum tip width = "0,01"
- Maximum tip width = "1,00"
- Peak base width = "2,00"

- Method = "Top of smoothed peak"  
- Modification time = "05/12/2013 22:52:29"  
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## Search Peaks:

- Minimum significance = "2.00"  
- Minimum tip width = "0.01"  
- Maximum tip width = "1.00"  
- Peak base width = "2.00"  
- Method = "Top of smoothed peak"  
- Modification time = "05/12/2013 22:52:29"  
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## Search &amp; Match:

- Data source = "Profile and peak list"  
- Restriction = "Restriction set"  
- Description = "Inorganic subfile only"  
- All of elements = ""  
- At least one of elements = ""  
- None of elements = ""  
- Maximum no. of elements = "105"  
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"  
- Skip marked as deleted by a user = "No"  
- Skip non ambient pressure = "No"  
- Skip non ambient temperature = "No"  
- Quality marks set = ""  
- Subfiles = "I"  
- Scoring schema = "Single phase"  
- Auto residue = "Yes"  
- Match intensity = "Yes"  
- Demote unmatched strong = "Yes"  
- Allow pattern shift = "No"  
- Two theta shift = "0"  
- Identify = "No"  
- Modification time = "21/02/2014 20:41:19"  
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## Search &amp; Match:

- Data source = "Profile and peak list"  
- Restriction = "Restriction set"  
- Description = "Minerals subfile only"  
- All of elements = ""  
- At least one of elements = ""  
- None of elements = ""  
- Maximum no. of elements = "105"  
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"  
- Skip marked as deleted by a user = "No"  
- Skip non ambient pressure = "No"  
- Skip non ambient temperature = "No"  
- Quality marks set = ""  
- Subfiles = "M"  
- Scoring schema = "Single phase"  
- Auto residue = "Yes"  
- Match intensity = "Yes"  
- Demote unmatched strong = "Yes"

- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "No"
- Modification time = "21/02/2014 20:43:18"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Determine Background:**

- Correction method = "Automatic"
- Bending factor = "50"
- Use smoothed input data = "Yes"
- Granularity = "100"
- Add to net scan = "Nothing"
- Modification time = "20/04/2014 23:38:28"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## APÊNDICE E – RESULTADO DA ANÁLISE DE DXR PARA A AMOSTRA DE CCA II S

X'Pert HighScore PANalytical	X'Pert HighScore Report 	date: 12/11/14 for internal use only
---------------------------------	--	---

### Fantastic report on Document1



**Distribution:**

Name	Function	0.1	0.5	1.0
NN-999	Mastering Group Manager (MGM)	✓		
NN-998	Product Ontwikkeling Manager (POM)	✓		
NN-1	(AS)			✓
NN-2	(DS)			✓
NN-3	(BS)			✓
T.P.	Supervisor All Coding			✓

Last saved by Arqueto Rodrigo	Draft	file: 04 - DRX CCA II S _ A143_21	rev: 1
© 2014 PANalytical B.V. All Rights Reserved			No. of pages: 1/8

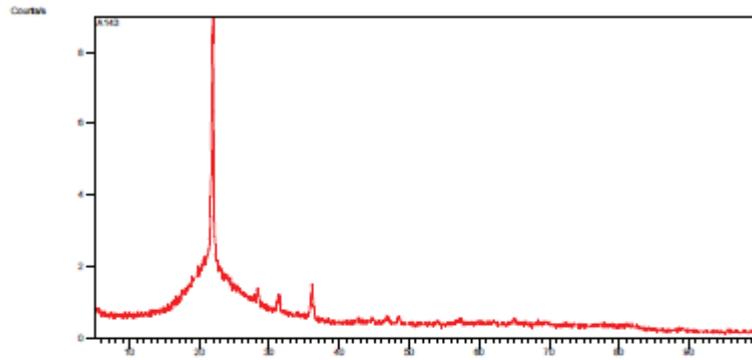
**Table of Contents:**

<b>TABLE OF CONTENTS:</b> .....	2
<b>ANCHOR SCAN PARAMETERS: (BOOKMARK1)</b> .....	3
<b>GRAPHICS: (BOOKMARK2)</b> .....	4
<b>PEAK LIST: (BOOKMARK 3)</b> .....	5
<b>IDENTIFIED PATTERNS LIST: (BOOKMARK4)</b> .....	6
<b>PLOT OF IDENTIFIED PHASES: (BOOKMARK 5)</b> .....	6
<b>DOCUMENT HISTORY: (BOOKMARK 6)</b> .....	7

**Anchor Scan Parameters:** (Bookmark1)

Dataset Name	A143
File name	C:\Users\Arquiteto Rodrigo\Desktop\DRX\Nova
paste A143 rd	
Comment	File created with PowDLL, Nikos Kourkoun elis (nkourkou@cc.uoi.gr)
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	None
Start Position	5.0750
End Position	99.9750
Step Size	0.0500
Scan Step Time [s]	411.2000
Scan Type	Continuous
Offset	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	1.0000
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Measurement Temperature [°C]	549.25
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 35 kV
Diffractometer Type	Undefined
Diffractometer Number	1
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

## Graphics: (Bookmark2)

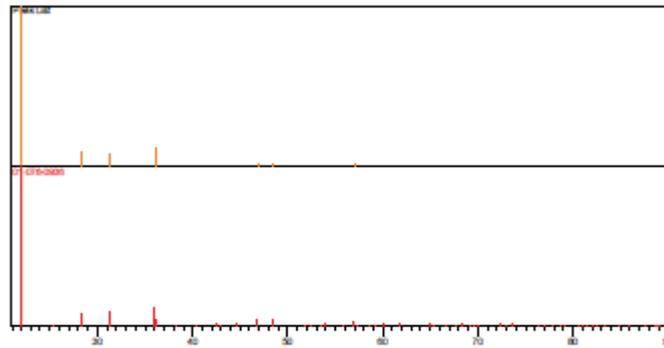


## Peak List: (Bookmark 3)

	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]		Matched by
21,9081	3447,09	0,2460	100,00	0,2952	01-076-0936
28,3409	333,85	0,3936	9,69	0,4723	01-076-0936
31,3511	280,61	0,3936	8,14	0,4723	01-076-0936
36,0817	421,42	0,2952	12,23	0,3542	01-076-0936
46,8856	79,41	0,4920	2,30	0,5904	01-076-0936
48,5292	75,35	0,2952	2,19	0,3542	01-076-0936
57,0909	60,05	0,9600	1,74	1,1520	01-076-0936

**Identified Patterns List:** (Bookmark4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2 $\theta$ ]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-076-0936	64	Cristobalite low	0,000	0,987	Si O <sub>2</sub>

**Plot of Identified Phases:** (Bookmark 5)

**Document History:** (Bookmark 6)**Insert Measurement:**

- File name = "A143.rd"
- Modification time = "21/02/2014 21:05:35"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Determine Background:**

- Correction method = "Automatic"
- Bending factor = "0"
- Use smoothed input data = "Yes"
- Granularity = "50"
- Add to net scan = "Nothing"
- Modification time = "21/02/2014 20:24:54"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Search Peaks:**

- Minimum significance = "2.00"
- Minimum tip width = "0.01"
- Maximum tip width = "1.00"
- Peak base width = "2.00"
- Method = "Top of smoothed peak"
- Modification time = "05/12/2013 22:52:29"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Search & Match:**

- Data source = "Profile and peak list"
- Restriction = "Restriction set"
- Description = "Minerals subfile only"
- All of elements = ""
- At least one of elements = ""
- None of elements = ""
- Maximum no. of elements = "105"
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"
- Skip marked as deleted by a user = "No"
- Skip non ambient pressure = "No"
- Skip non ambient temperature = "No"
- Quality marks set = ""
- Subfiles = "M"
- Scoring schema = "Single phase"
- Auto residue = "Yes"
- Match intensity = "Yes"
- Demote unmatched strong = "Yes"
- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "No"
- Modification time = "21/02/2014 20:43:18"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Determine Background:**

- Correction method = "Automatic"
- Bending factor = "50"
- Use smoothed input data = "Yes"
- Granularity = "100"

- Add to net scan = "Nothing"  
- Modification time = "20/04/2014 23:38:28"  
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## Search &amp; Match:

- Data source = "Profile and peak list"  
- Restriction = "Restriction set"  
- Description = "Minerals subfile only"  
- All of elements = ""  
- At least one of elements = ""  
- None of elements = ""  
- Maximum no. of elements = "105"  
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"  
- Skip marked as deleted by a user = "No"  
- Skip non ambient pressure = "No"  
- Skip non ambient temperature = "No"  
- Quality marks set = ""  
- Subfiles = "M"  
- Scoring schema = "Single phase"  
- Auto residue = "Yes"  
- Match intensity = "Yes"  
- Demote unmatched strong = "Yes"  
- Allow pattern shift = "No"  
- Two theta shift = "0"  
- Identify = "No"  
- Modification time = "20/04/2014 23:09:52"  
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## Search &amp; Match:

- Data source = "Profile and peak list"  
- Restriction = "Restriction set"  
- Description = "Minerals subfile only"  
- All of elements = ""  
- At least one of elements = ""  
- None of elements = ""  
- Maximum no. of elements = "105"  
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"  
- Skip marked as deleted by a user = "No"  
- Skip non ambient pressure = "No"  
- Skip non ambient temperature = "No"  
- Quality marks set = ""  
- Subfiles = "M"  
- Scoring schema = "Single phase"  
- Auto residue = "Yes"  
- Match intensity = "Yes"  
- Demote unmatched strong = "Yes"  
- Allow pattern shift = "No"  
- Two theta shift = "0"  
- Identify = "No"  
- Modification time = "20/04/2014 23:09:52"  
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## APÊNDICE F – RESULTADO DA ANÁLISE DE DXR PARA A AMOSTRA DE CCA III

X'Pert HighScore PANalytical	X'Pert HighScore Report 	date: 12/11/14 for internal use only
---------------------------------	--	---

### Fantastic report on Document1



**Distribution:**

Name	Function	0.1	0.5	1.0
NN-999	Masterking Group Manager (MGM)	✓		
NN-998	Product Ontwikkelt Manager (POM)	✓		
NN-1	(AS)			✓
NN-2	(DS)			✓
NN-3	(BS)			✓
T.P.	Supervisor All Coding			✓

Last saved by Arquitero Rodrigo	Draft	file: 05 - DRX CCA III - A138	rev: 1
© 2014 PANalytical B.V. All Rights Reserved		No. of pages: 1/8	

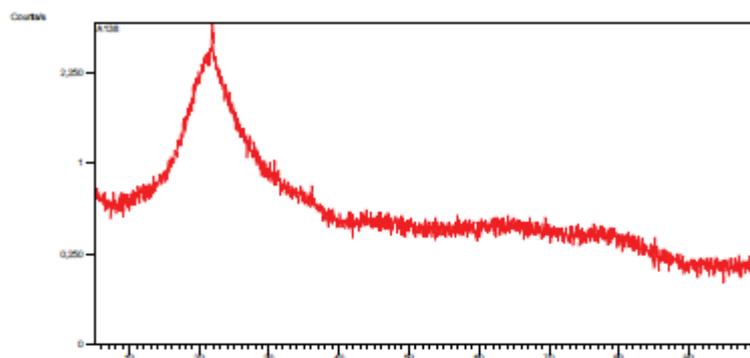
**Table of Contents:**

<b>TABLE OF CONTENTS:</b> .....	2
<b>ANCHOR SCAN PARAMETERS: (BOOKMARK1)</b> .....	3
<b>GRAPHICS: (BOOKMARK1)</b> .....	4
<b>PEAK LIST: (BOOKMARK 3)</b> .....	5
<b>IDENTIFIED PATTERNS LIST: (BOOKMARK4)</b> .....	6
<b>PLOT OF IDENTIFIED PHASES: (BOOKMARK 5)</b> .....	6
<b>DOCUMENT HISTORY: (BOOKMARK 6)</b> .....	7

**Anchor Scan Parameters: (Bookmark1)**

Dataset Name	A138
File name	C:\Users\Arquiteto Rodrigo\Desktop\DRX\Nova
pasta\A138.rd	
Comment	File created with PowDLL, Nikos Kourkounis (nkourkou@cc.uoi.gr)
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	None
Start Position	5,0750
End Position	99,9750
Step Size	0,0500
Scan Step Time [s]	411,2000
Scan Type	Continuous
Offset	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	1,0000
Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	0,1000
Measurement Temperature [°C]	549,25
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
K-Beta [Å]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	30 mA, 35 kV
Diffractometer Type	Undefined
Diffractometer Number	1
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

## Graphics: (Bookmark2)

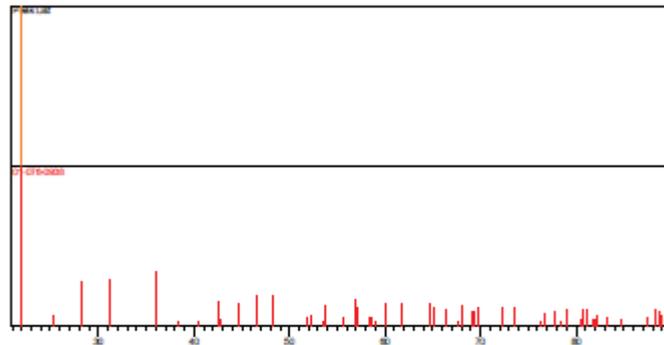


**Peak List:** (Bookmark 3)

	Height [cts]		d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]		Matched by
21,8571	1068,30	0,1800		100,00	0,2160	01-076-0938

**Identified Patterns List:** (Bookmark4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2 $\theta$ ]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-076-0938	38	Cristobalite low	0,000	0,987	Si O <sub>2</sub>

**Plot of Identified Phases:** (Bookmark 5)

**Document History:** (Bookmark 6)**Insert Measurement:**

- File name = "A138.rd"
- Modification time = "21/02/2014 20:24:38"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Determine Background:**

- Correction method = "Automatic"
- Bending factor = "0"
- Use smoothed input data = "Yes"
- Granularity = "50"
- Add to net scan = "Nothing"
- Modification time = "21/02/2014 20:24:54"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Search & Match:**

- Data source = Profile
- Restriction = "Restriction set"
- Description = "Minerals subfile only"
- All of elements = ""
- At least one of elements = ""
- None of elements = ""
- Maximum no. of elements = "105"
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"
- Skip marked as deleted by a user = "No"
- Skip non ambient pressure = "No"
- Skip non ambient temperature = "No"
- Quality marks set = ""
- Subfiles = "M"
- Scoring schema = "Single phase"
- Auto residue = "Yes"
- Match intensity = "Yes"
- Demote unmatched strong = "Yes"
- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "No"
- Modification time = "21/02/2014 20:02:01"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

**Search & Match:**

- Data source = Profile
- Restriction = "Restriction set"
- Description = "Minerals subfile only"
- All of elements = ""
- At least one of elements = ""
- None of elements = ""
- Maximum no. of elements = "105"
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"
- Skip marked as deleted by a user = "No"
- Skip non ambient pressure = "No"
- Skip non ambient temperature = "No"
- Quality marks set = ""
- Subfiles = "M"

---

- Scoring schema = "Single phase"
- Auto residue = "Yes"
- Match intensity = "Yes"
- Demote unmatched strong = "Yes"
- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "No"
- Modification time = "21/02/2014 20:02:01"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## Search Peaks:

- Minimum significance = "2,00"
- Minimum tip width = "0,01"
- Maximum tip width = "1,00"
- Peak base width = "2,00"
- Method = "Top of smoothed peak"
- Modification time = "05/12/2013 22:52:29"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

## Search &amp; Match:

- Data source = "Profile and peak list"
- Restriction = "Restriction set"
- Description = "Minerals subfile only"
- All of: elements = ""
- At least one of: elements = ""
- None of: elements = ""
- Maximum no. of elements = "105"
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"
- Skip marked as deleted by a user = "No"
- Skip non ambient pressure = "No"
- Skip non ambient temperature = "No"
- Quality marks set = ""
- Subfiles = "M"
- Scoring schema = "Single phase"
- Auto residue = "Yes"
- Match intensity = "Yes"
- Demote unmatched strong = "Yes"
- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "No"
- Modification time = "21/02/2014 20:02:01"
- Modification editor = "Arquiteto Rodrigo"

# APÊNDICE G – RESULTADO DA ANÁLISE DE EDS PARA A CCA I B

## Project 1

Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 2.137, 6.386, 11.130, 11.478, 13.376 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 6

Standard :

C CaCO<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

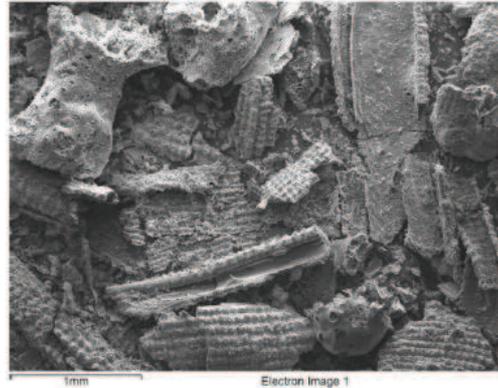
Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

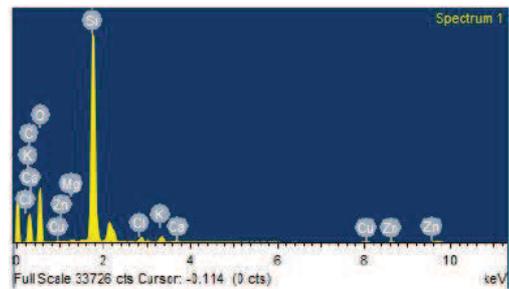
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight %	Atomic %
C K	23.16	33.21
O K	45.51	48.99
Mg K	0.19	0.13
Si K	25.91	15.89
Cl K	0.35	0.17
K K	1.32	0.58
Ca K	0.38	0.17

Comment:



## APÊNDICE H – RESULTADO DA ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA DE CCA I S

### Project 1

Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 2.138, 8.490, 9.702, 11.482, 13.387 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

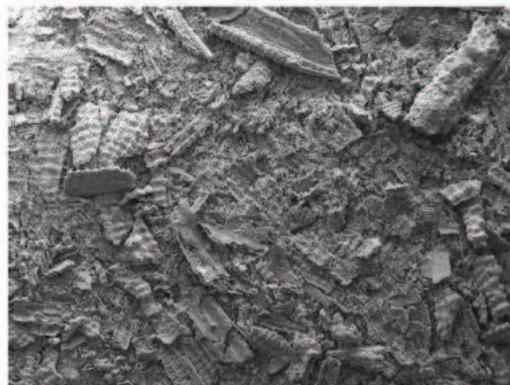
Si SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM

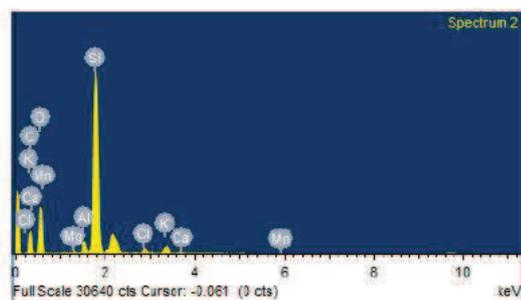
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight %	Atomic %
C K	12.99	19.77
O K	49.40	56.43
Mg K	0.24	0.18
Al K	1.67	1.13
Si K	31.81	20.70
Cl K	0.46	0.24
K K	2.52	1.18

Comment:



OXFORD  
INSTRUMENTS  
The Business of Science™

# APÊNDICE I – RESULTADO DA ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA DE CCA II B

## Project 1

Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 1.259, 2.140, 2.419, 2.842, 11.480, 13.372 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

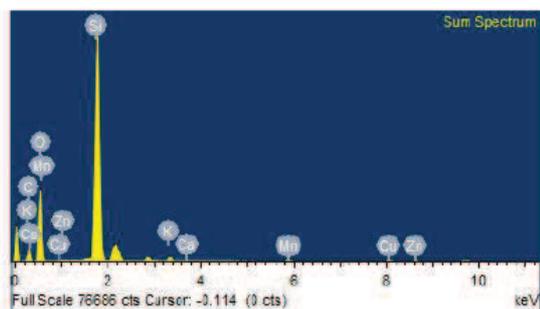
Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

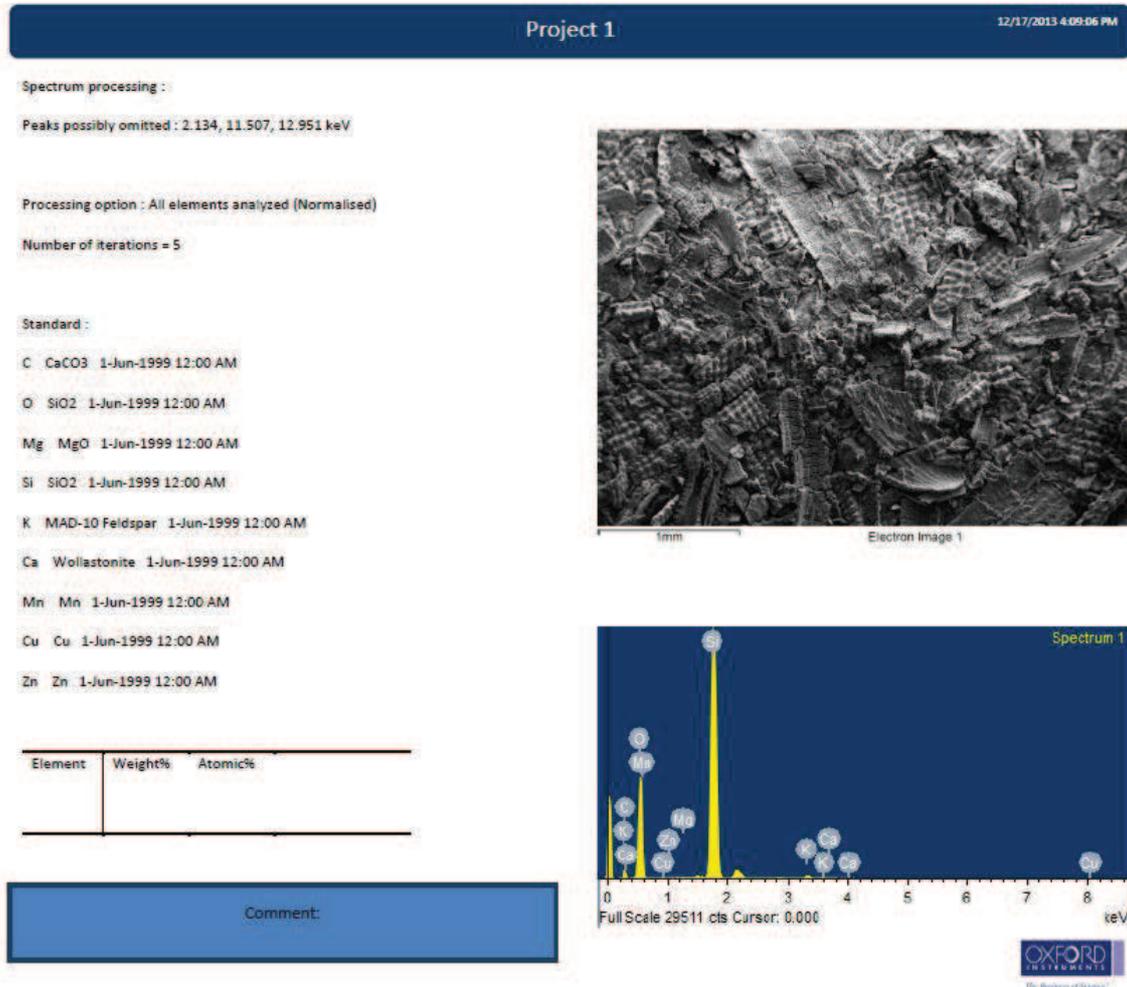


Element	Weight %	Atomic %
O K	52.86	68.00
Si K	40.00	29.31
K K	1.44	0.76
Ca K	0.42	0.21
Mn K	0.40	0.15
Cu K	2.98	0.97
Zn K	1.90	0.60



Comment:

## APÊNDICE J – RESULTADO DA ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA DE CCA II S



# APÊNDICE L – RESULTADO DA ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA DE CCA III

## Project 1

Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 1.250, 2.135, 11.465, 13.376 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

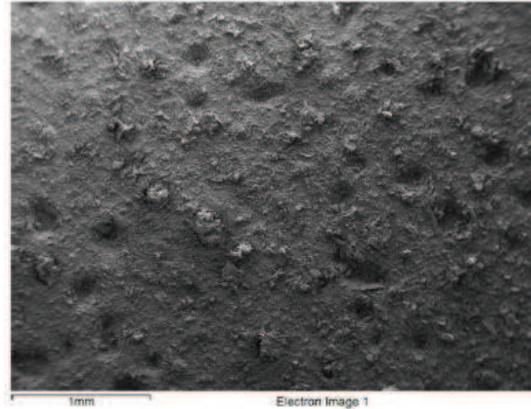
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

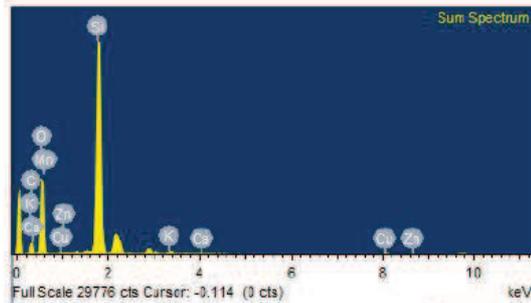
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

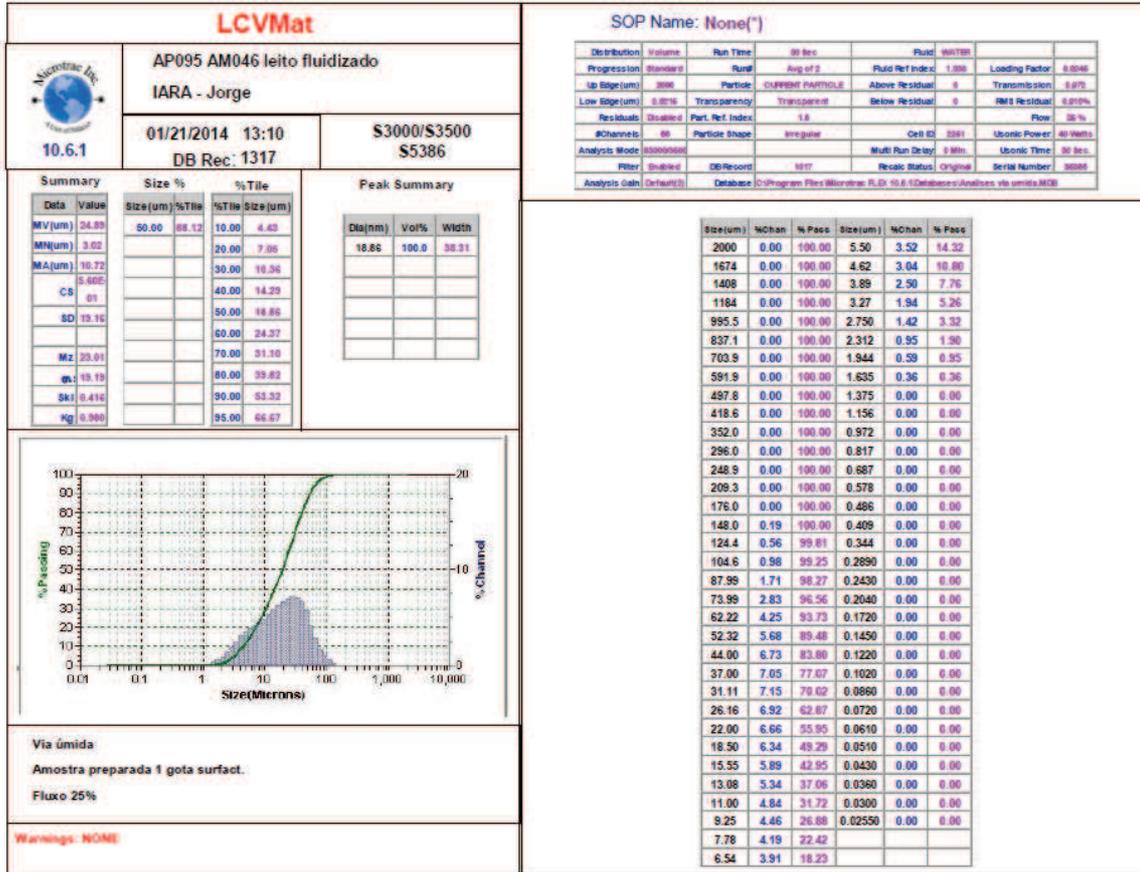


Element	Weight %	Atomic %
C K	7.84	12.25
O K	55.13	64.69
Si K	31.90	21.32
K K	0.95	0.46
Ca K	0.29	0.14
Mn K	0.25	0.08
Cu K	2.00	0.59
Zn K	1.65	0.47

Comment:



## APÊNDICE M – RESULTADO DA ANÁLISE DE GRANULOMETRIA A LASER DA CCA III



## **ANEXOS**

## ANEXO A – RESULTADO DE ANÁLISE DE EFLUENTE PETROQUÍMICO COM CARACTERÍSTICAS SEMELHANTES AO UTILIZADO NA PESQUISA

### RESULTADOS DA ANÁLISE

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos	CONAMA 430 - Art. 16 VMP
Cloroeto	mg/L	2500	29850	
Nitrato (como N)	mg/L	0,5	< 0,5	
Acidez Total	mg/L	1	738,5	
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	5	192	
Tetracloroeto de Carbono	mg/L	0,001	< 0,001	1,0

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos	CONAMA 430 - Art. 16 VMP
pH (a 25°C)		0 - 14	6,25	5 - 9
Matérias Sedimentáveis	mL/L	0,3	< 0,3	1,0
Óleos e Graxas Múnerais	mg/L	5	54	20,0
Óleos e Graxas Vegetais e Animais	mg/L	5	30	50,0
DQO	mg/L	100	6747	---
DBO	mg/L	561	2523	*
Arsênio Total	mg/L	0,01	< 0,01	0,5
Bário Total	mg/L	0,01	4,6	5,0
Boro Total	mg/L	0,01	9,9	5,0
Cádmio Total	mg/L	0,001	< 0,001	0,2
Chumbo Total	mg/L	0,01	< 0,01	0,5
Cianeto	mg/L	0,05	0,055	1,0
Cobre Dissolvido	mg/L	0,005	< 0,005	1,0
Cromo Hexavalente	mg/L	0,01	< 0,01	0,1
Cromo Trivalente	mg/L	0,01	< 0,01	1,0
Cromo	mg/L	0,01	< 0,01	---
Estanho Total	mg/L	0,01	< 0,01	4,0
Ferro Dissolvido	mg/L	0,01	< 0,01	15,0
Fluoreto	mg/L	0,1	0,7	10,0
Manganês Dissolvido	mg/L	0,01	0,491	1,0
Merúrio Total	mg/L	0,00025	< 0,00025	0,01
Níquel Total	mg/L	0,01	< 0,01	2,0
Nitrogênio Amomíacal	mg/L	0,1	146	20,0
Prata Total	mg/L	0,005	< 0,005	0,1
Selênio Total	mg/L	0,008	< 0,008	0,30
Sulfeto	mg/L	0,05	98	1,0
Zinco Total	mg/L	0,01	0,052	5,0
Benzeno	mg/L	0,1	< 0,1	1,2
Clorofórmio	mg/L	0,001	< 0,001	1,0
Dicloroeteno Total	mg/L	0,003	< 0,003	1,0
Estireno	mg/L	0,001	< 0,001	0,07
Etilbenzeno	mg/L	0,1	< 0,1	0,84

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos	CONAMA 430 - Art. 16 VMP
Índice de Fenóis	mg/L	0,05	2,2	0,5
Tricloroeteno	mg/L	0,001	< 0,001	1,0
Tolueno	mg/L	0,1	2,8	1,2
Xilenos	mg/L	0,102	1,3	1,6