



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ALINE CADIGENA LIMA PATRÍCIO**

**POTENCIAL DE ADSORÇÃO DO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM**

**CAMPINA GRANDE - PB  
2016**

**ALINE CADIGENA LIMA PATRÍCIO**

**POTENCIAL DE ADSORÇÃO DO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

CAMPINA GRANDE - PB  
2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

P314p Patrício, Aline Cadigena Lima.  
Potencial de adsorção do resíduo do beneficiamento do Caulim / Aline Cadigena Lima Patrício. –Campina Grande-PB, 2017.  
76 f. il. ; color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.  
"Orientação: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo".  
Referências.

1. Resíduo de Caulim. 2. Resíduo Sólido de Caulim - Adsorção. 3. Resíduos Sólidos – Agressão Ambiental. I. Araújo, Gilmar Trindade de. II. Título.

CDU 666.321(043)

**ALINE CADIGENA LIMA PATRÍCIO**

**POTENCIAL DE ADSORÇÃO DO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM**

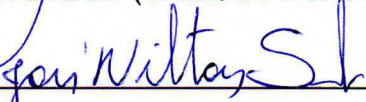
Tese apresentada e aprovada no dia 22 de dezembro de 2016 ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito final para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Banca Examinadora:



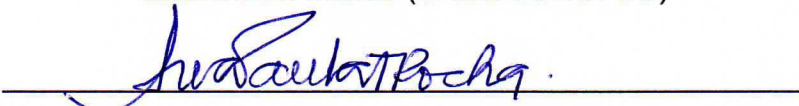
---

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo  
Orientador (UAEQ/CCT/UFCG)



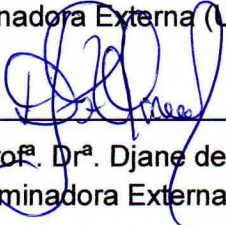
---

Prof. Dr. José Nilton Silva  
Examinador Interno (UAEQ/CCT/UFCG)



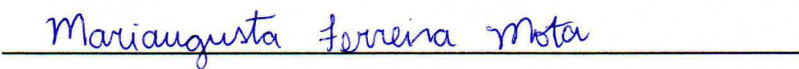
---

Prof.ª Dr.ª Ana Paula Trindade Rocha  
Examinadora Externa (UAEAl/CTRN/UFCG)



---

Prof.ª Dr.ª Djane de Fátima Oliveira  
Examinadora Externa (DQ/CCT/UEPB)



---

Dr.ª Mariaugusta Ferreira Mota  
Examinadora Externa (UAEMa/CCT/UFCG)

*Ela não possuía mais nada,*

*só tinha a Fé...*

*E acredite foi o suficiente.*

*Deus, obrigada por exatamente tudo...*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Ti Senhor Deus meu porto seguro, pela tua infinita misericórdia, por ter derramado da Tua Graça sobre a minha vida e por ter me concedido forças, que me impulsionaram na concretização desse projeto.

Ao meu esposo Alessandro Calixto por toda atenção, dedicação, paciência e cuidado.

Aos meus familiares que sempre acreditaram no meu potencial, agradeço, pelo amor, estímulo e apoio incondicional.

Ao professor Dr. Gilmar Trindade, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação, espírito científico, compreensão, pelo incentivo, críticas construtivas, e acima de tudo pela contribuição direta para o sucesso da minha carreira.

Ao Laboratório de Química de Biomassa pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), localizada no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), situada na cidade de Campina Grande, Paraíba, Brasil.

A Guilherme Costa, por sua amizade, pelo companheirismo e, principalmente, pela sua valiosa contribuição durante o desenvolvimento dessa pesquisa, por estar sempre disposto a ajudar e contribuir de muitas formas.

À Mariaugusta pela palavra amiga, pelos conselhos e pelos ensinamentos passados.

Aos professores Dr. Romildo e Dr. José Nilton agradeço por todas as sugestões dadas para a melhoria deste trabalho.

À professora Dra. Djane Oliveira pela contribuição e ajuda durante o desenvolvimento desse projeto.

Aos amigos Deivid, Kátya e Clarice, que permaneceram sempre fiéis, incentivando e apoiando-me em todos os momentos.

Aos amigos e a todos que compõe o Laboratório de Química e Biomassa - LQB por compartilhar assuntos científicos, pelo apoio e pelo trabalho em equipe.

A todos os amigos que conheci durante a Pós-Graduação, Marcílio, Elaine, Joelma, Rochélia, Joseane, Antonielly, Antusia, Welington, Liliane, Ângela, Ana Paula, Claudio, Adna, Antônio.

Aos Professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química e a coordenação do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos e pelo apoio.

À Capes pelo auxílio financeiro.

Às secretárias da Pós-Graduação em Engenharia Química, pela atenção e boa vontade desde o início do curso.

Às pessoas que trabalham na parte de serviços gerais fazendo a limpeza, colaborando para que tivéssemos um melhor ambiente de trabalho.

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta na concretização dessa pesquisa.



## RESUMO

Atualmente um dos maiores desafios das empresas é dar destinação correta aos resíduos gerados nos processos de produção industrial. A indústria de extração e beneficiamento do caulim vem sendo citada como fonte de agressão ambiental por gerar milhares de toneladas de resíduos sólidos anualmente, e sua maior parcela é descartada indiscriminadamente no meio ambiente, o que associa o caulim a um enorme passivo ambiental. Portanto, este trabalho de pesquisa teve como objetivo testar a capacidade de adsorção do resíduo sólido de caulim oriundo da região do Junco do Seridó, fornecendo um destino a este material tornando-o um possível novo adsorvente, uma vez que este resíduo apresenta alta disponibilidade. Inicialmente a amostra do resíduo foi caracterizada por de Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva onde se observou que o material apresentou predominância de óxido de silício e óxido de alumínio, característico dos constituintes dos argilominerais do tipo caulinita. A amostra foi caracterizada por difração de raios X verificando-se a presença do mineral caulinita através de picos característicos correspondentes a amostra, em sequência a amostra do resíduo foi submetida aos testes de inchamento de Foster e Capacidade de adsorção onde os resultados sugeriram maior inchamento de Foster na amostra após agitação e maior capacidade de adsorção no solvente gasolina. Foi realizado o teste de pH em três efluentes em sistemas distintos contendo o resíduo de caulim onde o melhor pH obtido foi 3,8-3,9 para os efluentes testados. Em seguida foram realizados estudos cinéticos no qual o processo adsorptivo foi descrito utilizando o modelo matemático de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. A partir dos dados cinéticos obteve-se as isotermas de adsorção e posteriormente os dados foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich e observou-se que os dados melhor se ajustam ao modelo de Langmuir. Dessa forma, os dados obtidos indicam que o resíduo oriundo do processo de beneficiamento de caulim, é um material promissor e apresentou elevado potencial como adsorvente.

**Palavras-chave:** resíduo de caulim, adsorção, meio ambiente, passivo ambiental.

## ABSTRACT

The most important challenges for companies and industrial production processes. The kaolin mining and processing industry has been cited as a source of environmental aggression for generating thousands of tons of solid waste annually, and its largest share is disposed indiscriminately in the environment, which associates kaolin with a huge environmental liability. Therefore, this research work had as objective to test the adsorption capacity of solid residue of kaolin from the region of Junco do Seridó, providing a destination to this material making it a possible new adsorbent, since this residue has high availability. Initially a sample of the residue was characterized by X-ray Spectrophotometer by Dispersive Energy where it was observed that the material had predominance of silicon oxide and aluminum oxide, characteristic of the constituents of the kaolinite type. The sample was characterized by X-ray diffraction by a presence of mineral kaolinite through characteristic peaks corresponding to the sample, in sequence a residue sample was subjected to tests of Foster swelling and Adsorption capacity where the results suggested greater swelling of Foster in the sample after agitation and higher adsorption capacity without solvent gasoline. The pH test was performed on three effluents in different systems containing the kaolin residue where the best pH obtained was 3.8-3.9 for the effluents tested. Then, the studies were performed with the mathematical model of pseudo-first order and pseudo-second order. From the kinetic data, adsorption isotherms were obtained and the data were adjusted to the Langmuir and Freundlich isotherms models and the data were better fitted to the Langmuir model. Thus, the data obtained indicate that the residue from the process of kaolin processing is a promising material and presented high potential as an adsorbent.

**Keywords:** Kaolin residue, adsorption, environment, environmental liabilities.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila (a) 1:1 e (b) 2:1 .....	18
Figura 2.2 - Estrutura da caulinita .....	19
Figura 2.3 - Volume de extração de caulim bruto no Brasil e no mundo .....	20
Figura 2.4 - Quantidades de caulim bruto e beneficiado produzidos no Brasil entre os anos de 2005 e 2014 .....	21
Figura 2.5 - Produção de caulim no Brasil.....	22
Figura 2.6 - Reservas de caulim localizadas no município do Junco de Seridó.....	22
Figura 2.7 - Setor de peneiramento do caulim.....	24
Figura 2.8 - Tanques de decantação.....	25
Figura 2.9 - (a) Filtro-prensa, e (b) tortas de caulim expostas ao ar livre para diminuição da umidade .....	25
Figura 2.10 - Descarte inapropriado do resíduo de caulim .....	27
Figura 2.11 - Estrutura química de estrogênios naturais e sintéticos.....	34
Figura 3.1- Emulsões de 100, 300 e 500 ppm.....	43
Figura 4.1- Difractograma do resíduo de caulim. ....	48
Figura 4.2 - Inchamento de Foster utilizando resíduo de caulim. ....	50
Figura 4.3 - Capacidade de adsorção do resíduo de caulim nos solventes gasolina, diesel e querosene .....	51
Figura 4.4 - Efeito do pH sobre a adsorção do efluente sintético óleo/água .....	52
Figura 4.5 - Cinética de adsorção de efluente leo/água.....	53
Figura 4.6 - Ajuste do modelo cinético de pseudoprimeira ordem (a) e pseudosegunda ordem (b) respectivamente para o efluente sintético óleo/água . ...	55
Figura 4.7 - Isotherma de Adsorção para o efluente óleo/água .....	55
Figura 4.8 - Ajuste da Isotherma Langmuir e Freundlich .....	56
Figura 4.9 - Efeito do pH sobre a adsorção do efluente sintético contendo esteróides .....	57
Figura 4.10 - Cinética de adsorção de efluente contendo esteróides .....	58
Figura 4.11 - Ajuste do modelo Cinético da pseudosegunda ordem para efluente sintético contendo esteróides .....	59
Figura 4.12 - Isotherma de Adsorção para o sistema contendo esteróides .....	60
Figura 4.13 - Ajuste da Isotherma Langmuir e Freundlich.....	61
Figura 4.14 - Efeito do pH sobre a adsorção do efluente da indústria têxtil .....	62
Figura 4.15 - Cinética de adsorção de efluente têxtil .....	63

Figura 4.16 - Modelo Cinético de pseudosegunda ordem para o sistema efluente têxtil .....	64
Figura 4.17 - Isoterma de Adsorção para o sistema contendo corante .....	65
Figura 4.18 - Ajuste da Isoterma Langmuir e Freundlich .....	66

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 . Classificação sistemática das argilas cristalinas.....	18
Tabela 2.2. Efluentes de refinária de petróleo .....	28
Tabela 2.3 . Principais classes de poluentes emergentes encontrados no meio ambiente .....	32
Tabela 4.1 . Composição química do resíduo de caulim .....	47
Tabela 4.2 . Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de Inchamento de Foster .....	49
Tabela 4.3 . Parâmetros cinéticos de adsorção de óleo sobre resíduo de caulim...	54
Tabela 4.4 .Parâmetros de ajuste da adsorção do efluente sobre resíduo de caulim aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	56
Tabela 4.5 . Parâmetros cinéticos de adsorção de esteróides sobre resíduo de caulim .....	59
Tabela 4.6 . Parâmetros de ajuste da adsorção efluente sintético contendo esteróides sobre o resíduo de caulim aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	61
Tabela 4.7 . Parâmetros cinéticos de adsorção sobre resíduo de caulim.....	64
Tabela 4.8 . Parâmetros de ajuste da adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich .....	65

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>16</b>
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos.....	16
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Argilominerais .....</b>	<b>17</b>
2.1.1	Caulim .....	18
2.1.2	Beneficiamento do caulim .....	23
2.1.3	Resíduo de Caulim .....	26
<b>2.2</b>	<b>Efluentes Oleosos e Impactos Ambientais.....</b>	<b>27</b>
2.2.1	Água Produzida .....	29
<b>2.3</b>	<b>Esteróides.....</b>	<b>30</b>
2.3.1	Poluidores Emergentes em Águas.....	30
2.3.2	Ocorrência de Fármacos em Efluentes .....	33
2.3.3	Fármacos do Tipo Esteróides .....	33
<b>2.4</b>	<b>A Indústria Têxtil.....</b>	<b>35</b>
2.4.1	O setor no Brasil e no Mundo.....	35
2.4.2	Efluente têxtil .....	36
<b>2.5</b>	<b>Adsorção.....</b>	<b>37</b>
2.5.1	Adsorção no Tratamento de Efluentes .....	38
2.5.2	Isotermas de Adsorção .....	39
2.5.3	Cinética de Adsorção .....	40
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO METODOLÓGICO .....</b>	<b>42</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>42</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterização do Material .....</b>	<b>42</b>
3.2.1	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	42
3.2.2	Difração de Raios X (DRX) .....	42
3.2.3	Inchamento de Foster .....	43
3.2.4	Capacidade de Adsorção.....	43
3.2.5	Cinética de Adsorção .....	44
3.2.6	Isoterma de adsorção .....	45

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b><i>Caracterização Do Resíduo De Caulim .....</i></b>	<b>47</b>
4.1.1	Análise Química por Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva 47	
4.1.2	Difração de Raios X .....	48
<b>4.2</b>	<b><i>Ensaio de Adsorção com Efluente Sintético óleo/água.....</i></b>	<b>49</b>
4.2.1	Inchamento de Foster .....	49
<b>4.3</b>	<b><i>Capacidade de Adsorção.....</i></b>	<b>50</b>
4.3.1	Efeito do pH sobre Adsorção .....	52
4.3.2	Cinética de Adsorção para o Efluente óleo/água .....	53
<b>4.4</b>	<b><i>Isoterma de Adsorção para o Efluente óleo/água.....</i></b>	<b>55</b>
<b>4.5</b>	<b><i>Testes de Adsorção para o Efluente Sintético Contendo Esteróides.....</i></b>	<b>57</b>
4.5.1	Efeito do pH sobre Adsorção .....	57
<b>4.6</b>	<b><i>Cinética de Adsorção Para o Efluente Sintético Contendo Esteróides...58</i></b>	
4.6.1	Isoterma de Adsorção para o Efluente Sintético Contendo Esteróides .....	60
<b>4.7</b>	<b><i>Testes de Adsorção para o Efluente proveniente da indústria têxtil contendo o corante azul de metileno .....</i></b>	<b>62</b>
4.7.1	Efeito do pH sobre Adsorção no Sistema.....	62
<b>4.8</b>	<b><i>Cinética de Adsorção Para o Efluente Têxtil contendo azul de metileno</i></b>	<b>63</b>
<b>4.9</b>	<b><i>Isoterma de Adsorção Para O Efluente têxtil contendo azul de metileno</i></b>	<b>65</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>68</b>

## INTRODUÇÃO

A caulinita é um argilomineral amplamente estudado e conhecido por suas características físico-químicas e versáteis aplicações industriais. Caulim é um exemplo de adsorvente mineral natural e, é considerado um dos bens naturais, disponível em todo o mundo em rochas com estrutura cristalina.

Nos últimos anos, como consequência do intenso avanço do desenvolvimento industrial, adveio um crescimento de ordem quantitativa e qualitativa no que se refere à geração de resíduos industriais. Esses resíduos podem proporcionar problemas de grande complexidade para a população em geral e, principalmente, para o meio ambiente.

Atualmente um dos maiores desafios das empresas é dar destinação correta aos resíduos gerados nos processos de produção industrial e isso ocorre diante do enorme universo de fontes poluentes e geradoras.

A indústria de extração e beneficiamento mineral do caulim vem sendo citada como fonte de agressão ambiental por gerar milhares de toneladas de resíduos sólidos anualmente, e sua maior parcela é descartada indiscriminadamente no meio ambiente, o que associa o caulim a um enorme passivo ambiental. Isso acontece apesar da grande importância desse produto para diversas indústrias, tais como: de tintas, de papel, de plásticos e entre outras. Observa-se ainda uma deficiência de monitoramento, prevenção e controle desses resíduos.

O Brasil ocupa a sexta colocação como o maior produtor de Caulim, com aproximadamente 1,8 milhões de toneladas em 2014, cerca de 4,5% da produção mundial, que é de 40.090 milhões de toneladas, com Uzbequistão aparecendo em primeiro lugar no ranking com 7 milhões de toneladas, seguido pelos EUA com 5,8 milhões de toneladas, a lista entre os maiores produtores de caulim se completa com Alemanha com 4,5 milhões de toneladas, Turquia 3,8 milhões de toneladas e República Tcheca detendo 3,1 milhões de toneladas (DNPM, 2015). São reservas de altíssima qualidade no que se refere à alvura e pureza do caulim.

O descarte inapropriado destes resíduos industriais é responsável por vários prejuízos, e tem levado as corporações científicas a preocupar-se com o controle e planejamento desse processo. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) atribui a responsabilidade de gestão dos resíduos aos seus geradores.



Na Paraíba, a indústria de beneficiamento do caulim é considerada uma atividade de larga importância no estado, embora geradora de milhares de toneladas em resíduos de caulim, que são depositados em aterros, causando impacto ambiental. Desta forma, se faz necessário buscar uma destinação, ou promover uma utilidade ao resíduo de caulim gerado pelas empresas.

Diante deste contexto, inúmeras pesquisas têm se voltado para a utilização do carvão ativado no processo de adsorção, todavia seu uso é limitado devido ao seu alto custo (ANNADURAI *et al.*, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2013). Desta forma, a constante busca por novos adsorventes que apresentem eficiência em substituição ao carvão ativado é crescente e justificável.

Tomando por base a realidade supracitada, o uso de resíduo de caulim como adsorvente torna-se favorável, devido a sua facilidade de operação e abundância na natureza.

Na maioria dos descartes industriais, observa-se a presença de contaminantes, que trazem grandes prejuízos à fauna e ao meio ambiente. As indústrias têxteis, de fármacos e que liberam efluentes oleosos, são modelos de corporações produtivas responsáveis pela contaminação de águas naturais. Isso se deve ao fato de que estas indústrias lançam uma enorme quantidade de efluentes, fazendo com que as moléculas parcialmente degradadas unam-se a outras moléculas, promovendo a formação de compostos muito mais tóxicos que os contaminantes iniciais. No Brasil, os resíduos e efluentes industriais ainda são um dos principais problemas ambientais. No tocante a essa questão, o cenário nacional caracteriza-se pelo baixíssimo aproveitamento dos resíduos industriais e pela destinação inadequada de sua maior parcela (ABETRE, 2012).

O desenvolvimento de agentes e técnicas alternativas vem sendo feito com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais, como por exemplo as argilas que apresentam alta disponibilidade (AGUIAR *et al.*, 2002) para um processo ambiental não destrutivo e eficiente (YOUNG.CHUL *et al.*, 2011), uma maneira de efetivar o tratamento de efluentes industriais é submetê-los ao processo de adsorção. Essa técnica compõe uma importante área tecnológica especialmente empregando argilominerais como adsorventes.

Diante desse contexto, se faz necessário o desenvolvimento de estudos em busca de novas tecnologias que reúnam a eficiência à preservação do meio ambiente.

Buscando uma destinação técnica e ambientalmente correta, este trabalho de pesquisa teve como propósito investigar o poder adsorativo do resíduo de caulim proveniente da região do Junco do Seridó no estado da Paraíba como material adsorvente de baixo custo, com o intuito de favorecer a política do aproveitamento e reutilização deste resíduo.

## **1.1 OBJETIVOS**

### ***1.1.1 Objetivo Geral***

Avaliar a capacidade de um resíduo industrial proveniente do beneficiamento de caulim quanto ao seu poder adsorativo.

### ***1.1.2 Objetivos Específicos***

- ✓ Caracterização mineralógica do resíduo do beneficiamento de caulim utilizando as seguintes técnicas: Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios X (DRX);
  
- ✓ Determinar a influência do pH no processo de adsorção;
  
- ✓ Determinar a cinética do processo, ajustando os dados aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem;
  
- ✓ Estabelecer as isotermas de adsorção aplicando os modelos de Freundlich e Langmuir.

## REFERENCIAL TEÓRICO

### 1.2 ARGILOMINERAIS

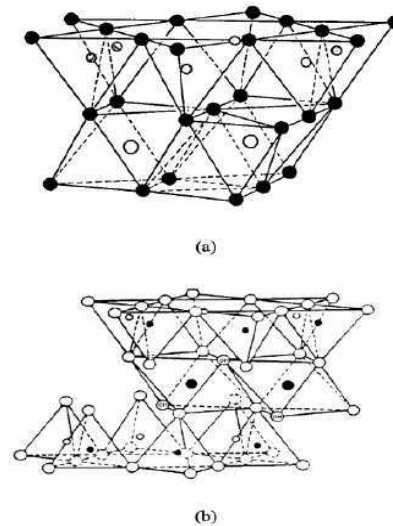
O termo argilomineral designa um elemento da argila. De acordo com a definição da Associação Internacional para o Estudo de Argilas (AIPEA, 1966), argilominerais são silicatos hidratados com a estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros ( $\text{SiO}_4$ ), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de  $2 \mu\text{m}$  (AIPEA, 1966; VOSSEN, 2009).

Segundo Grim (1968), não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades e que geralmente os fatores que controlam as propriedades de uma determinada argila possuem:

- A composição mineralógica dos argilominerais qualitativa e quantitativa, e a distribuição granulométrica das partículas.
- A composição mineralógica dos não-argilominerais, qualitativa e quantitativa, e a distribuição granulométrica das partículas.
- Teor em eletrólitos quer dos cátions trocáveis, quer de sais solúveis, qualitativa e quantitativamente.
- Natureza e teor de componentes orgânicos.
- Características texturais da argila.

As folhas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais folhas) de várias maneiras, e dessa forma montando as estruturas dos argilominerais. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos ou famílias: camadas 1:1, 2:1 2:2 ou 2:1:1. A Figura 2.1 está representando uma estrutura e um argilomineral da família 1:1 e 2:1.

Figura 2.1 . Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila (a) 1:1 e (b) 2:1



Fonte: Baraúna (1991)

As argilas são agrupadas em grupos sistemáticos, sendo alguns apresentados da na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 . Classificação sistemática das argilas cristalinas

Arranjo das camadas e grupos	Exemplos de espécies
2:1 Esmectita	Hectorita $E^{+}_{0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
	Montmorilonita $E^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,37})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
2:1 Mica	Lipidolita: $K(Al,Li)_3(Si,Al)_4^{0}_{10}(OH)_2$
	Ilita: $K(Al,Li)_3(Si,Al)_4^{0}_{10}(OH)_2$
1:1 Caulita	Caulinita: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Fonte: Adaptado (BARAÚNA, 1991).

### 1.2.1 Caulim

O caulim é uma rocha constituída por material argiloso, de cor branca ou quase branca, são silicatos de alumínio hidratado cuja composição química aproxima-se de  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , contendo outros minerais como impurezas tais como areia, quartzo, óxido de ferro entre outros (SANTOS e SANTOS, 1959). A denominação caulim deriva da palavra chinesa *Kauling*, que significa cume alto.

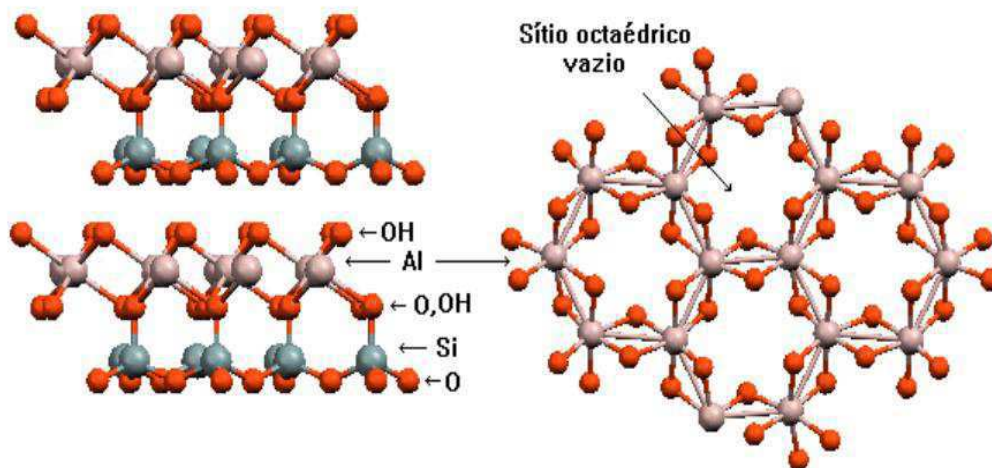
Termo dado à argila branca, encontrada a 45 km da cidade de Ching-tehchien (CHEN *et al.*, 1997).

Destaca-se como um dos mais importantes minerais industriais utilizados em vários produtos, sendo utilizado na fabricação de produtos cerâmicos e porcelanas, fertilizantes, na indústria de plásticos, pesticidas entre outros.

A caulinita não apresenta substituições isomórficas significativas o que faz com que a estrutura seja praticamente neutra. A capacidade de troca catiônica (CTC) é, portanto, baixa cerca de 3 a 10 cmolc kg<sup>-1</sup> (McBRIDE, 1994). A caulinita pertence ao grupo de argilominerais do tipo 1:1, com estrutura de filossilicato, formados pelo empilhamento regular de folhas tetraédricas de Si e folhas octaédricas de Al.

A sua composição química é comumente expressa em termos de óxidos dos vários elementos, muito embora eles possam aparecer em formas mais complexas (LIMA *et al.*, 2008). A Figura 2.2 apresenta a estrutura do argilomineral do tipo caulinita.

Figura 2.2 – Estrutura da caulinita



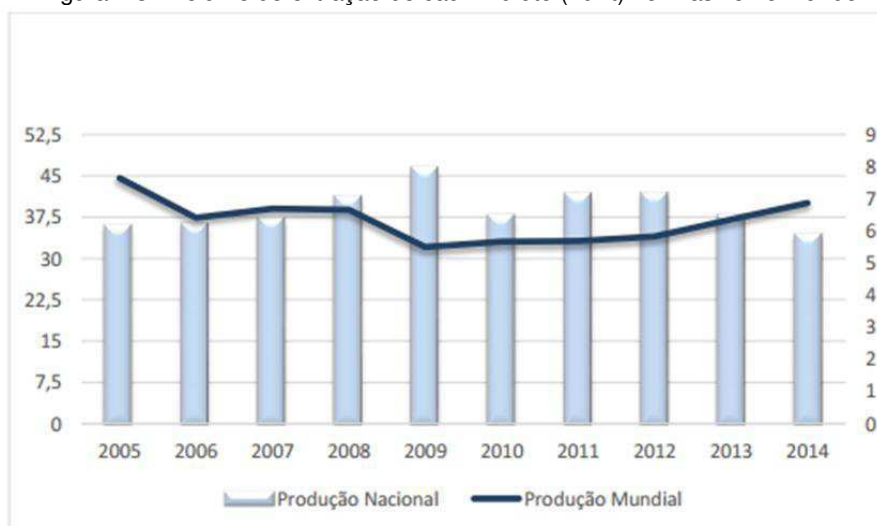
Fonte: WYPYCH (2004)

A caulinita pode ter grande influência nas propriedades físicas dos solos. Devido à disposição planar dos seus cristais (placas) que apresentam ajustes face a face, formando, como consequência, macroestrutura em blocos. Este arranjo macroestrutural seria responsável por maiores valores de densidade do solo, menor estabilidade de agregados em água, e menor permeabilidade, com relação aos

padrões de difração elas apresentam reflexão (001) em aproximadamente 14 Å (SANTOS e SANTOS, 1992).

Na Figura 2.3, observa-se os volumes de extração mundial e no Brasil de caulim nos últimos anos.

Figura 2.3 . Volume de extração de caulim bruto ( $10^3$  t) no Brasil e no mundo



Fonte: Adaptado de Oliveira (2016).

A produção mundial de caulim em 2014 foi em torno de aproximadamente de 40 milhões de toneladas, tendo como maiores produtores: Uzbequistão (17,5 %), Estados Unidos (14,5 %) e Alemanha (11,2 %). Segundo o Anuário Mineral Brasileiro do DNPM (2015), o Brasil ocupou a sexta posição no ranking mundial: produzindo 4,5 % do total de caulim.

Este mineral apresenta diversas características tecnológicas, tais como: quimicamente inerte, macio e não abrasivo, branco ou quase branco (alvura), tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento, reforçador para as aplicações de carga e apresenta baixa condutividade térmica e elétrica.

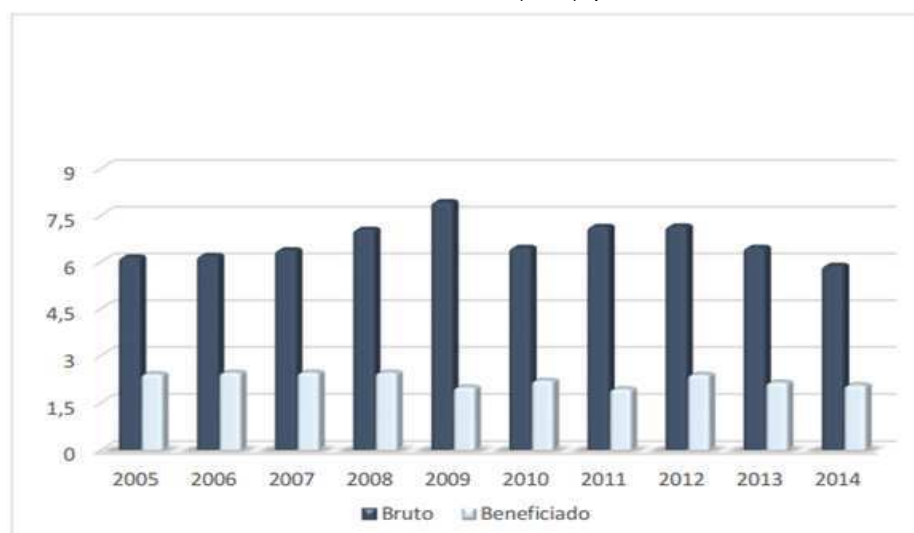
As reservas mundiais de caulim são bastante abundantes e de ampla distribuição geográfica. Porém, apenas quatro países detêm cerca de 95% de um total estimado de 14,2 bilhões de toneladas, são eles: Estados Unidos (53,0%), Brasil (28,0%), Ucrânia (7,0%) e Índia (7,0%).

No ano de 2005, as reservas brasileiras de caulim atingiram um total de 2,676 bilhões de toneladas. O Brasil hoje desfruta de grande diversidade de recursos minerais, e se encontra no ranking entre os maiores grandes exportadores

de minérios do mundo, desta forma, o extrativismo mineral torna-se uma importante fonte de recursos para a economia do nacional, provendo cerca de 4,2% do Produto Interno Bruto (PIB) (IBGE, 2014).

A Figura 2.4, apresenta as quantidades de caulim extraídas, e o montante produzido após beneficiamento entre os anos de 2005 e 2014 no Brasil.

Figura 2.4 . Quantidades de caulim bruto e beneficiado ( $10^3$  t) produzidos no Brasil entre 2005 e 2014

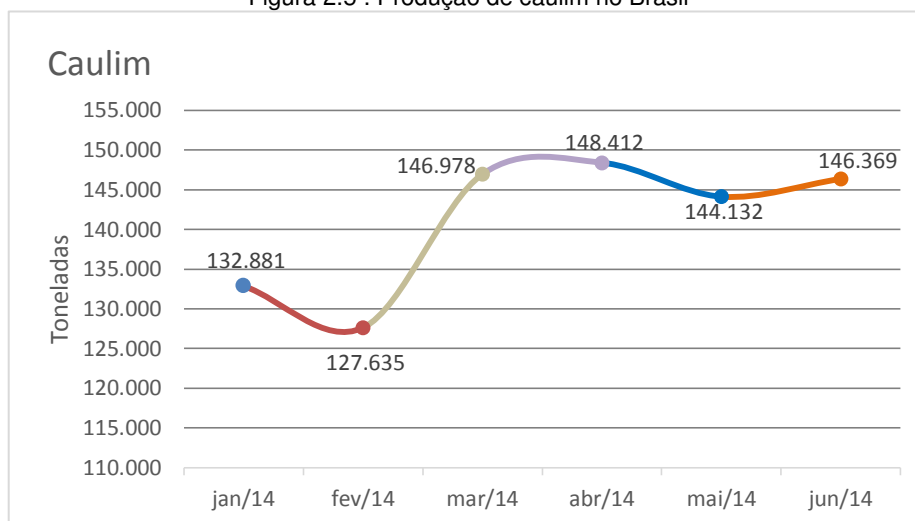


Fonte: Adaptado de Oliveira (2016)

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral, o Brasil é o sexto maior produtor de Caulim, com aproximadamente 2,4 milhões de toneladas em 2010, ou cerca de 7,8% da produção mundial, de 31 milhões de toneladas, aproximadamente. Os Estados Unidos são os maiores produtores mundial (IBRAM, 2012).

O desenvolvimento da atividade no setor de mineração nos últimos anos tem despertado a preocupação de vários órgãos pela complexidade existente que a compõe, além da ausência de ações de aproveitamento e gerenciamento do resíduo gerado. A Figura 2.5 apresenta a produção de caulim no Brasil no primeiro semestre do ano de 2014.

Figura 2.5 . Produção de caulim no Brasil



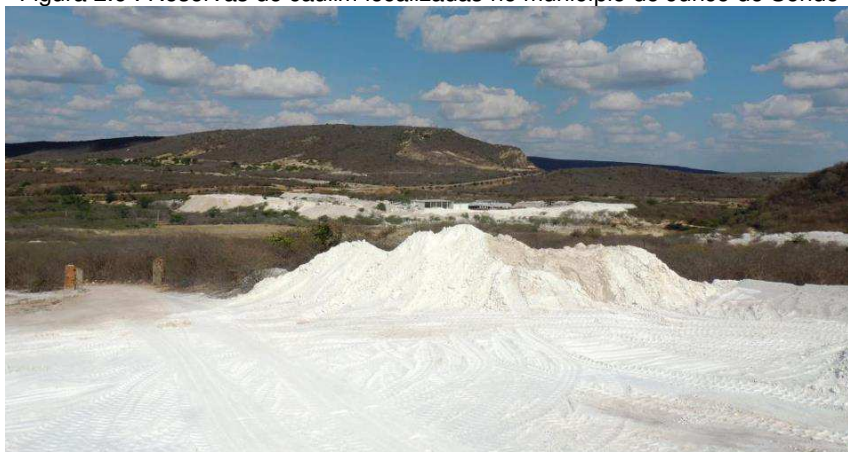
Fonte: Adaptado de DNPM (2015)

No Brasil existem cinco tipos de ocorrências do caulim, que são: caulim em rochas sedimentares, caulim oriundo de pegmatitos, caulim em rochas magmáticas (granitos), caulim em rochas vulcânicas e caulim derivado de anortosito. No município do Junco do Seridó, o caulim extraído dos pegmatitos, comumente, é encontrado encaixado em micaxistos. Minerais como tantalita, berilo, quartzo e feldspato, podem estar associados ao caulim (CABRAL, 2009).

No estado da Paraíba, o município de Junco do Seridó possui grandes reservas do mineral caulim, material que vem sendo empregado em uma gama de setores industriais e tecnológicos. Todavia, o que vem despertando a atenção de pesquisadores é o descarte indevido dos resíduos no meio ambiente.

A Figura 2.6 apresenta as jazidas de caulim localizadas no município do Junco do Seridó.

Figura 2.6 . Reservas de caulim localizadas no município do Junco de Seridó



Fonte: Cooperjunco (2016)



### 1.2.2 Beneficiamento do caulim

Para que o caulim seja utilizado em alguma área industrial é necessário que haja um tratamento físico e químico proporcionando a eliminação de impurezas reduzindo-as a baixos índices, preestabelecidos de acordo com a sua finalidade; este tratamento é realizado através do processo de beneficiamento que pode ocorrer por via úmida ou seca.

O processo de beneficiamento a seco é mais simples, sendo efetivado quando o caulim já oferece alvura e distribuição granulométrica adequada, bem como baixo teor de quartzo (OLIVEIRA, 2016).

Durante esse processo, o caulim bruto é inicialmente fragmentado (britador), em seguida é conduzido para secagem em secadores rotativos. Após a etapa de secagem, o caulim é pulverizado em moinhos de rolos, para então ser classificado, por tamanho, por flotação de ar (*air flotation*), onde as partículas mais finas são conduzidas para o alto do aéro separador através de uma corrente de ar quente, havendo assim a separação das partículas por tamanho.

Todavia, raramente encontra-se caulim, no estado natural, com essas características, predominando o beneficiamento por via úmida (LUZ *et al.*, 2005).

Nesse método, o caulim bruto é desintegrado, e adicionado água para a lavagem dos materiais acessórios de maneira a extrair a fração de caulim agregada aos mesmos, em seguida, o material atravessa por um tanque contendo água que por decantação, é separado, e posteriormente, em outros tanques, o caulim é floculado (OLIVEIRA 2016).

Após a precipitação, o caulim é bombeado para filtros-prensa, onde é retirado o excesso de água, resultando na “torta” de caulim, com uma umidade compreendida entre 30% e 40%. A torta por sua vez é seca ao ar ou em fornos em períodos chuvosos (MENEZES *et al.*, 2009).

Segundo Rocha *et al.* (2008), durante o processamento de beneficiamento do caulim, o minério pode ser submetido a uma lixiviação química, com a finalidade de retirar, sobretudo, as impurezas de ferro, onde as quais conferem coloração ao produto final e, com isso, acabam por depreciar o valor venal.

Durante o processo de lixiviação é utilizado o zinco metálico em meio ácido, com o intuito de reduzir quimicamente o ferro.

A amostra do resíduo de caulim coletada em uma empresa situada na região do Junco do Seridó, nesta o caulim é beneficiado por via úmida, dividido em quatro etapas: decantação, filtragem, secagem e moagem. No início do processo, o material bruto oriundo das jazidas é disperso em água, e por gravidade conduzido até a seção de peneiramento.

Durante esta etapa, já pode ser observada uma grande geração de resíduo desse mineral de granulometria maior, denominado “caulim brita” ou “resíduo grosso”.

No setor de peneiramento (Figura 2.7), um conjunto de peneiras ABNT nº. 200, de abertura 0,074mm, e peneiras ABNT nº. 325, de abertura 0,044mm, estão empilhadas em ordem crescente da abertura da malha (OLIVEIRA, 2016). Durante o processo, o material é classificado de acordo com as dimensões das partículas. Toda a amostra que ultrapassa as peneiras ABNT nº. 200, corresponde ao caulim que será beneficiado.

Figura 2.7 . Setor de peneiramento do caulim



Fonte: Oliveira (2016)

Posteriormente ao peneiramento, o material é movido, por gravidade, através de tubulações para tanques (Figura 2.8) onde é dado o início da fase de decantação e sedimentação. O material é depositado no primeiro tanque e é preenchido totalmente com água; neste tanque acontece a separação da fração de maior granulometria por sedimentação.

A fração mais fina que se distribui na região superficial é conduzida, para um segundo tanque que apresenta um desnível de altura em relação ao primeiro tanque; e isso ocorre repetidas vezes em vários tanques (OLIVEIRA, 2016).

Figura 2.8 . Tanques de decantação

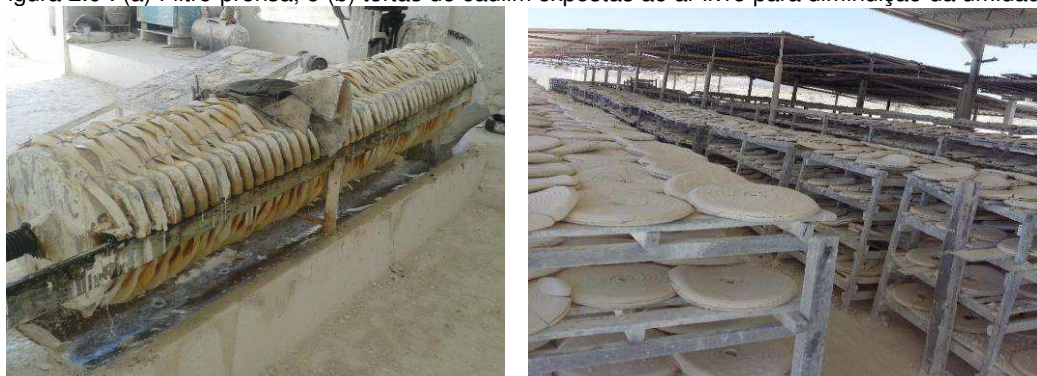


Fonte: Oliveira (2016)

A água é refluída para outro tanque onde é reciclada para a etapa inicial de dispersão do minério na sua forma bruta. O material sedimentado é, então, conduzido para um filtro-prensa através de uma bomba, onde a maior parte da água é retirada via prensagem, e reutilizada nos tanques.

O caulim por sua vez é compactado em formatos de corpos circulares, conhecidos como “tortas” (Figura 2.9); em seguida, o material é exposto ao sol e a correntes de ar livre, para evaporação da água remanescente (OLIVEIRA, 2016).

Figura 2.9 . (a) Filtro-prensa, e (b) tortas de caulim expostas ao ar livre para diminuição da umidade



Fonte: Oliveira (2016)

Após o processo de secagem, o caulim é desagregado, e transportado para moinhos, posteriormente são ensacados e encaminhados para distribuição. Durante

o processamento de beneficiamento do caulim dessa empresa, o material não é submetido a nenhum processo químico.

### **1.2.3 Resíduo de Caulim**

Enormes quantidades de resíduos estão sendo gerados anualmente em vários países como um produto residual da indústria de caulim, causando graves ameaças ao meio ambiente, já que, quando seco, se converte em um pó fino que é prejudicial à saúde.

Neste momento, grande parte dos resíduos de caulim é depositada em aterros, e a busca por soluções alternativas estão sendo desenvolvidas mundialmente com a finalidade de reaproveitar o resíduo, transformando-o em um material sustentável, Sousa *et al.* (2015) incorporou o resíduo de caulim na fabricação de porcelanatos, Menezes *et al.* (2007c) utilizou o resíduo de caulim para a produção de corpos mulíticos e observou que foi possível a produção de corpos mulíticos a partir do resíduo do caulim, utilizando elevados percentuais nas formulações, superiores a 40%.

A deposição do resíduo de forma inadequada traz danos estéticos à paisagem ambiental, além de acarretar em um grande impacto à saúde e ao meio ambiente, causando o comprometimento da sobrevivência animal e do meio ambiente (OLIVEIRA, 2016).

A extração e o beneficiamento do caulim geram uma grande quantidade de resíduos, estimada em torno de 80 a 90% do volume bruto. Esses resíduos em sua maioria são descartados de forma inadequada, provocando uma série de prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana.

No Estado da Paraíba, existe um agravante ao descarte indiscriminado destes resíduos, que é o acúmulo em torno das empresas de mineração, o que vem sendo alvo de severas fiscalizações e tem preocupado as corporações científicas e os órgãos ambientalistas.

O acúmulo de resíduos do caulim vem se tornado alvo para o desenvolvimento de várias pesquisas (SILVA *et al.*, 2001, MENEZES *et al.*, 2007a, 2007b, 2007c), tendo como objetivo minimizar e/ou solucionar os agravos ambientais gerados pelo descarte inapropriado deste material, buscando alternativas

no que se refere a reutilização do resíduo como material alternativo em diversas áreas tecnológicas.

Nas últimas décadas, as considerações ambientais tornaram-se uma das principais preocupações, e os esforços para utilizar resíduos de caulim estão sendo desenvolvidos. A Figura 2.10 apresenta o descarte inapropriado do resíduo de caulim.

Figura 2.10 . Descarte inapropriado do resíduo de caulim



Fonte: Própria (2016)

### 1.3 EFLUENTES OLEOSOS E IMPACTOS AMBIENTAIS

Segundo Ekins *et al.* (2007), óleo é composto por uma quantidade de diferentes hidrocarbonetos, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, naftaleno, poliaromáticos, entre outros.

Enormes quantidades de resíduos líquidos na forma de óleo em água são originadas em emulsões industriais de processo, como petroquímica, metalurgia e transportes industriais e são introduzidos de forma imprópria nos corpos d'água (ZHOU *et al.*, 2008).

O óleo presente em águas contaminadas pode ser encontrado em 5 formas (ALTHER, 2008):

- ✓ Óleo Livre – que flota rapidamente para a superfície em condições tranquilas;
- ✓ Óleo mecanicamente emulsificado, consiste em finas gotículas de óleo, variando no seu tamanho entre microns até milímetros. Estas gotículas são estabilizadas eletrostaticamente sem a influência de surfactantes;

- ✓ Emulsões quimicamente estabilizadas têm agentes superficiais ativos que proporcionam o aumento da estabilidade da emulsão devido à interação entre a superfície água.óleo;
- ✓ Óleos quimicamente emulsificados ou dissolvidos que incluem óleos de gotículas muito finas (0,5 microm de diâmetro), benzeno e fenóis;
- ✓ Sólidos “oil-wet” (embebidos em óleo), que consistem de óleos que aderem a sedimentos, metais ou outro tipo de material particulado encontrado no efluente.

A poluição por petróleo, proporciona um impacto indesejável sobre o meio ambiente. A presença de óleo em corpos de água, não só causa um efeito prejudicial a vida aquática, como também é a razão de vários agravantes para estações de tratamento residuais.

Na maioria das vezes, o petróleo contamina a água de duas maneiras: como óleo e como óleo emulsionado.

O óleo livre não é grande problema, no entanto, o óleo emulsionado introduz uma problemática real, devido a sua estabilidade na fase aquosa (IBRAHIM *et al.*, 2010).

Braile e Cavalcanti (1993) classificaram os constituintes dos efluentes de acordo com as unidades da refinaria onde são gerados, tomando por base uma refinaria simplificada (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 Efluentes de refinaria de petróleo

<b>UNIDADE DA REFINARIA</b>	<b>CONTAMINANTES PRESENTES NOS PRODUTOS FINAIS</b>	<b>POLUENTES RESULTANTES DE REAÇÕES QUÍMICAS</b>
<b>Destilação</b>	Compostos orgânicos nitrogenados, compostos fenólicos	Sais inorgânicos, sulfatos, carbonatos, ácidos e álcalis
<b>Craqueamento e destilação</b>	Compostos orgânicos nitrogenados e sulfurados, compostos fenólicos, ácidos naftênicos	Sais inorgânicos, sulfatos, carbonatos, ácidos e álcalis, fenóis e compostos fenólicos
<b>Tratamento com argilas</b>	Compostos orgânicos nitrogenados e sulfurados, ácidos naftênicos e fenilatos	Soluções alcalinas fracas, óxidos dissolvidos, compostos orgânicos sulfurados e fenólicos e sais inorgânicos.

Fonte: adaptado de STACHIW (2008)

O lançamento de despejos líquidos contendo elevados teores de óleos e graxas em corpos de água receptores, em conjunto com diversas substâncias orgânicas, é um agravante que acontece com efluentes lançados por várias indústrias tais como: refinarias de petróleo, alimentícias, indústrias têxteis e até os despejos domésticos.

Romero-Lopez, Lopez-Rodas e Costas (2012) asseguram que o óleo atribui à água cor e formação de uma película na superfície da água, que dificulta a absorção de oxigênio da atmosfera adiando a fotossíntese, causando efeitos prejudiciais à vida aquática, bem como promovendo sérios problemas para estações de tratamentos.

Nos seres humanos e animais podem causar prejuízos aos rins, anormalidades no fígado e no aparelho digestivo, como também irritação na pele (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009).

Durante o processo de exploração, refino e utilização do petróleo, as refinarias geram enormes quantidades de poluentes, sobretudo os efluentes, com o consumo da água. Os despejos por processos líquidos são frequentemente definidos como qualquer água que tenha entrado em contato com óleo, e que pode, assim, conter óleo ou contaminantes químicos (BRAILE e CAVALCANTI, 1993)

### **1.3.1 Água Produzida**

A indústria do petróleo, utiliza água durante o processo de suas atividades e gerando efluentes no qual o principal resíduo da extração de petróleo é a própria água, designada de água de produção, que é o maior volume de subproduto, ou fluxo de resíduos, a qual contém um amplo número de produtos químicos residuais (WANG *et al.*, 2011).

A água produzida é considerada como o maior fluxo de resíduos originados nas indústrias de petróleo e gás. É uma combinação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos, é um subproduto indesejável, que é sempre encontrado nas extrações de petróleo.

Devido ao aumento do volume de resíduos em todo o território mundial, a consequência do descarte de água produzida no meio ambiente, tem causado,

preocupações aos órgãos ambientalistas, bem como as empresas e aos pesquisadores.

A água produzida geralmente é tratada por meio de técnicas convencionais tais como: métodos físicos, químicos, biológicos (AHMADUN *et al.*, 2009). Esta água é originada no momento em que enormes quantidades de água presentes nas rochas subterrâneas são produzidas junto com o petróleo.

Ao promover o tratamento do óleo produzido, reduzindo o teor de água a valores de ordem de 1% em volume, observa a separação de uma quantidade de água significativa, contendo óleo e outros contaminantes (MORAES *et al.*, 2004).

Segundo Thomas (2004), a quantidade de água produzida acompanhada com o óleo pode alcançar em média, três a quatro m<sup>3</sup>/dia de água, para cada m<sup>3</sup>/dia de petróleo. Existem áreas em que este número é elevado a sete ou mais. Nos processos de exploração, perfuração e produção a água de produção responde por 98% do total de todos os efluentes gerados.

A água produzida apresenta composição variada, com diferentes valores de salinidade, onde os quais estão sujeitos às características e profundidade da área produtora de óleo e das diversas etapas de extração do petróleo.

## **1.4 ESTERÓIDES**

### **1.4.1 Poluidores Emergentes em Águas**

Segundo dados apresentados no Relatório do Desenvolvimento Humano de 2015 (PNUD, 2015), Mais de 660 milhões de pessoas no mundo utilizam uma fonte não melhorada de água potável, cerca de 2,4 mil milhões de pessoas usam instalações sanitárias não melhoradas e quase mil milhões recorrem à defecação ao ar livre. Nos países em desenvolvimento apenas 60% da população mundial têm acesso a saneamento básico e à água potável.

Análises dos dados brasileiros, realizada pela Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB, 2013) apontam que, embora a maior parte da população brasileira, tivesse acesso a condições adequadas de abastecimento de água potável e de destinação de resíduos sólidos, o déficit ainda é bastante significativo em todos os componentes do saneamento básico e representa milhões



de pessoas vivendo em ambientes insalubres e expostos a diversos riscos que podem afetar a sua saúde.

Em uma perspectiva histórica, as políticas públicas não foram capazes de propiciar a universalização do acesso às soluções e aos serviços públicos de saneamento básico de qualidade, que teriam contribuído para melhorar as condições de vida desse contingente populacional, reduzindo as desigualdades sociais, e a qualidade ambiental do País.

Ainda segundo análises do PNSB (2013), dados indicam que apenas 55,2% do total de municípios no Brasil, são atendidos por rede coletora de esgoto e naqueles aonde existem rede de esgotamento sanitário, cerca de 28,5% dispõe de um sistema de tratamento.

Frente a este cenário, observa-se que o lançamento de efluentes em corpos de água é considerado uma das principais fontes poluidoras dos ecossistemas aquáticos (JARDIM *et al.*, 2012; DURIGAN *et al.*, 2012).

O crescente aumento na produção e no consumo de substâncias biologicamente ativas na indústria, agricultura e farmacêutico, tem levado ao desenvolvimento dos chamados “poluentes emergentes” no meio ambiente.

Poluentes emergentes caracterizam-se por grupos de compostos de origem sintética ou natural onde estes por sua vez, não estão inseridos em legislações que regulamentam a propriedade da água (RODRIGUEZ-MOZAZ *et al.*, 2007).

Grande parte destes compostos orgânicos é pouco pesquisada e, portanto, não existem critérios estabelecidos em relação ao risco ambiental (SIRTORI, 2010; MONTAGNER, 2011).

Desta forma, estudos que envolvam a sua toxicidade e possíveis efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde humana (HERNÁNDEZ *et al.*, 2007) devem ser levados em consideração, para que haja o melhor monitoramento dos corpos de águas naturais.

Várias destes compostos têm sido considerados relevantes, dentre os quais destacam-se os produtos farmacêuticos, interferentes endócrinos, drogas de abuso, retardantes de chama entre outros (DA SILVA e COLLINS, 2011; PETROVIĆ *et al.*, 2005).

Na Tabela 2.3 a seguir está apresentado as principais classes de poluentes emergentes que se encontram disponíveis no meio ambiente.

Tabela 2.3 . Principais classes de poluentes emergentes encontrados no meio ambiente

CLASSES	EXEMPLOS
	<b>Produtos Farmacêuticos</b>
<i>Analgésicos e Antiinflamatórios</i>	diclofenaco, ibuprofeno, codeína, paracetamol, cetoprofeno, naproxeno, acetoaminofeno, indometacina, ácido acetilsalicílico.
<i>Antibióticos</i>	Trimetoprima, sulfametoxazol, amoxicilina, cefalexina, azitromicina, eritromicina, claritromicina, cloranfenicol, clorotetraciclina.
<i>Contraceptivos</i>	17 $\alpha$ -etinilestradiol, desogestrel, mestranol, etinodiol, etonogestrel, levonorgestrel, noretindrona, norgestimato, norgestrel.
	<b>Interferentes Endócrinos</b>
<i>Hormônios e Esteróides</i>	17 $\beta$ -estradiol, progesterona, estriol, testosterona, estrona
Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH)	benzo[a]pireno, fluoranteno, antraceno, naftaleno.
<i>Aditivos de gasolina</i>	metil.t.butil éter (MTBE), éteres dialquílicos.
<i>Detergentes e seus metabólitos</i>	etoxilados de alquilfenol, alquilfenóis (nonifenol e octilfenol), carboxilados de alquilfenol e compostos perfluorados.
<i>Aditivos industriais</i>	ácido etilendiaminotetra.acético (EDTA), ácido nitriloacético (NTA).

Fonte: Adaptado de: DA SILVA e COLLINS, 2011; SIRTORI, 2010

Os poluentes emergentes têm provocado inquietação a vários grupos de pesquisadores, pertinente ao nível toxicológico, pois valores de referência e limites máximos permitidos quanto ao lançamento destes poluentes no meio ambiente ainda se encontram indisponíveis.

Diante do exposto, espécies deste tipo acabam contaminando águas superficiais e subterrâneas, provocando efeitos insalubres no meio hídrico e vários problemas ao meio ambiente e a saúde (GILART *et al.*, 2012; MONTAGNER e JARDIM *et al.*, 2012; DA CRUZ *et al.*, 2010).

Atualmente, a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) legitimaram aproximadamente 125 índices de referência legais para contaminantes presentes em água potável (SCHRIKS *et al.*, 2010; EPA, 2012), incluindo espécies inorgânicas e radionuclídeos, desinfetantes e seus subprodutos e espécies orgânicas.

### **1.4.2 Ocorrência de Fármacos em Efluentes**

Os fármacos estão introduzidos na categoria de compostos designados micropoluentes, pois, apresentam-se no meio aquático em concentração bastante variáveis, compreendidas entre  $\text{ng L}^{-1}$  à  $\mu\text{g L}^{-1}$  (BUCHBERGER, 2011; SCHRIKS *et al.*, 2010).

A contaminação de cursos hídricos por fármacos tem sido considerada como um problema emergente, especialmente em virtude da frequente comprovação de casos de contaminação em águas naturais, subterrâneas e, o que é mais preocupante, em águas para o consumo humano (SODRÉ *et al.*, 2010; BISCEGLIA *et al.*, 2010). Estima-se que a maior via de contaminação ocasionadas por estes tipos de compostos, ocorre através de excreções metabólicas de pessoas em tratamento médico.

No Brasil, o lançamento de efluentes domésticos em corpos de águas receptores e em rios, é uma das principais fontes contaminadoras do meio aquáticos (SODRÉ *et al.*, 2010).

Estudos apontam que os primeiros relatos de vestígios medicamentos de consumo humano encontrados no ambiente aquático muito embora em concentrações pequenas, surgiram no final da década de 1970 (TERNES, 1998).

A presença de fármacos tais como, antibióticos, antiinflamatórios e em especial os hormônios (derivados muitas vezes de pílulas contraceptivas) em esgoto e águas naturais tem sido relatada nos últimos anos (HRUSKA E FRANEK, 2012; DELGADO *et al.*, 2012; PENG *et al.*, 2011).

### **1.4.3 Fármacos do Tipo Esteróides**

Um dos maiores agravantes ambientais é a poluição de corpos hídricos. Existe uma atenção impar por parte de pesquisadores no que se refere aos hormônios sexuais, especialmente aos estrógenos, compostos estes que são biologicamente ativos, que têm sido apontados como agentes etiológicos responsáveis pela feminilização de várias espécies e diversos tipos de cânceres.

Os estrógenos naturais 17 'beta'-estradiol, estriol, e o sintético 17 'alfa'-etinilestradiol, desenvolvidos especialmente para o público feminino, empregados

em terapias de reposição hormonal e utilizados como métodos contraceptivos têm despertado grandes preocupações, pela sucessiva introdução em corpos de água.

O grande consumo de contraceptivos e o uso indiscriminado desses hormônios que, através da urina e agentes derivados do processamento das indústrias, são despejados em corpos de água, são as principais vias de contaminação do ambiente aquático.

Embora apresentem vida significativamente curta, quando confrontados com diferentes compostos orgânicos, os estrógenos são continuamente introduzidos em corpos de água, o que lhes atribui um caráter cumulativo.

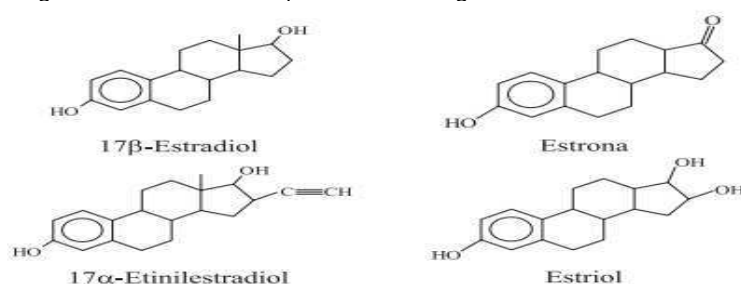
Ultimamente, observa-se um número crescente de pesquisas que tem reportado a presença de poluentes em condutores subterrâneos de água, águas superficiais, e, o que é mais agravante, em águas para de abastecimento humano (GILART *et al.*, 2012; JARDIM *et al.*, 2012; GHISELLY e JARDIM, 2007).

Pesquisas envolvendo a destinação apropriada de fármacos em cursos d'água têm apontado que vários destes compostos e seus metabólitos passam por transformações através de interações com processos bióticos e abióticos (MIÈGE *et al.* 2009; SEDLAK e PINKSTON, 2008).

De acordo com Ziylan e Ince (2011), remédios de consumo humano que não absorvem luz solar são relativamente biodegradáveis, enquanto que os que se apresentam pouco ou parcialmente biodegradáveis proporcionam foto-reatividade.

Entre os micropoluentes, os compostos que dispõe de atividade farmacológica destacam-se, sobretudo em função da sua disponibilidade e da sua grande utilização, bem como da ineficiência de remoção utilizando processos convencionais de tratamento de efluentes e da grande variedade de efeitos adversos provocados por estes fármacos. A Figura 2.11 apresenta a estrutura de um tipo de esteróide.

Figura 2.111 . Estrutura química de estrogênios naturais e sintéticos



Fonte: Bila e Dezotti (2007)

Diante do exposto, especial atenção tem sido voltada à presença de fármacos (esteróides) em efluentes e águas destinadas ao consumo humano, estes por sua vez geram inúmeros efeitos ao meio hídrico e a saúde pública (DA CRUZ *et al.*, 2010; RADJENOVIC *et al.*, 2009).

Um grande número de pesquisas tem sido desenvolvido com a finalidade de remover fármacos das águas (GILART *et al.*, 2012; JARDIM *et al.*, 2012; DA CRUZ *et al.*, 2010; RADJENOVIC *et al.*, 2009). De maneira geral, sistemas convencionais de tratamento de efluentes proporcionam baixa eficiência de remoção deste tipo de micropolvente, levando as corporações científicas a desenvolverem novas e eficientes tecnologias para o tratamento de corpos de água receptores deste tipo de fármaco.

## **1.5 A INDÚSTRIA TÊXTIL**

### **1.5.1 O setor no Brasil e no Mundo**

Segundo a OMC, em 2012, o setor têxtil mundial movimentou cerca de 744 bilhões de dólares em transações entre países.

De acordo com a Abit, em 2020, este volume deve subir para algo em torno de 851 bilhões. O mundo têxtil é mais de 50% asiático, com destaque para a China.

O setor têxtil e de confecção é uma atividade com cerca de 200 anos no País. Impulsionou muitas outras indústrias e foi o grande motor da revolução industrial no Brasil.

No Brasil, a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), fundada em 1957, é uma das mais importantes entidades dentre os setores econômicos do País. Ela representa a força produtiva de 30 mil empresas instaladas por todo o território nacional, empresas de todos os portes que empregam mais de 1,7 milhões de trabalhadores.

Com trabalho integrado, a ABIT quer tornar o setor têxtil e de confecção brasileiro uma referência em tecnologia e inovação no cenário mundial (ABIT, 2014).

Segundo dados estatísticos da ABIT 2015, o Brasil é o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo, o quinto maior produtor têxtil do mundo,

representa hoje 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da Indústria de transformação, o país é auto-suficiente na produção de algodão, produz 9,4 bilhões de peças ao ano.

Com a descoberta do Pré-sal, o Brasil deixará de ser importador para se tornar potencial exportador para Cadeia Sintética Têxtil mundial, o território nacional é, ainda, a última Cadeia Têxtil completa do Ocidente. Só nós ainda temos desde a produção das fibras, passando por tecelagens e beneficiadoras.

### **1.5.2 Efluente têxtil**

Cerca de 15% da água utilizada nos processos industriais no país é consumida pelo setor têxtil, sendo esta água devolvida ao ambiente com elevados níveis de contaminação.

Processos como lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos geram uma enorme quantidade de efluentes contendo grande variedade de produtos químicos. Estima-se que cerca de 20% dos corantes usados em indústrias têxteis sejam descartados em grandes volumes no efluente devido a incompleta fixação durante o processo de tingimento (GUARATINI e ZANONI, 2000), resultando na contaminação do meio ambiente.

Estudos indicam que alguns corantes, especialmente do grupo azo e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (BROWN e DEVITO, 1993).

Além disso, a alta concentração de efluentes contendo corantes vertidos em corpos d'água reduz a concentração de oxigênio dissolvido na água como resultado da baixa penetração de luz solar (YESILADA *et al.*, 2003). A presença de corantes em corpos d'água é visível ainda que em concentrações irrisórias igual a  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A classificação dos corantes pode ser feita de acordo com a sua estrutura química ou de acordo com a fixação do corante a fibra têxtil, Bastian (2009) classifica os corantes como: corantes reativos, dispersos, diretos, ácidos, catiônicos, sulfurosos, naturais, já a fixação do corante a fibra pode ocorrer por meio de reações químicas, por ligação iônica, de hidrogênio e de van der Waals e covalentes (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Os corantes utilizados para tingimento são predominantemente os reativos e a base de enxofre, que se caracterizam pelo alto grau de fixação. Esses corantes

são ainda frequentemente associados com sulfito de sódio e reoxidado com dicromato de potássio (SILVA, 2005).

A resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Os atuais métodos de tratamento apresentam algumas limitações como custo elevado e baixa eficiência.

Existem mais de 100.000 corantes disponíveis comercialmente, e mais de  $7 \times 10^5$  toneladas são produzidas anualmente, com uma fração considerável, sendo descartados diretamente no efluente (CRINI, 2006).

Diante deste contexto, surge a necessidade de tratar os efluentes têxteis. No entanto, isso tem sido sempre um grande problema por causa da dificuldade de tratamento de águas residuais por métodos convencionais (FERNANDES *et al.*, 2007).

Procedimentos biológicos, embora amplamente utilizado na remoção de cor, são muito ineficientes por causa da baixa biodegradabilidade de corantes (PREETHI *et al.*, 2006). Uma variedade de outros métodos, incluindo a oxidação química, e eletroquímica e técnicas de adsorção foram examinados (MOHANTY *et al.*, 2006).

A adsorção é considerada um dos processos físico-químicos mais eficientes (AKAR *et al.*, 2006), em termos de simplicidade de operação (FERNANDES *et al.*, 2007). Vários adsorventes foram testados para a remoção do corante; alguns foram argila branca (ALMEIDA *et al.*, 2004), cascas de arroz ativadas (GUPTA *et al.*, 2006) e casca de trigo (GUPTA *et al.*, 2007a; GUPTA *et al.*, 2007b).

## 1.6 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido é o adsorbato, e o material onde se faz a remoção é chamado de adsorvente (KOUYOUMDJIEV, 1992). Existem dois processos de adsorção que podem ser distinguidos de acordo com as forças envolvidas: a adsorção física e adsorção química.

Segundo Ruthven (1984), no processo de adsorção algumas das espécies químicas (adsorbato) aderem e são ou não retidas nas superfícies do adsorvente, em níveis de interação de natureza física e química.

Adsorção física - Na adsorção física as moléculas adsorvidas são retidas na superfície do adsorvente por forças fracas de Van der Waals e a formação das multicamadas podem ser geradas com aproximadamente o mesmo calor de adsorção (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

Adsorção química - A sorção química envolve uma troca de elétrons entre os sítios da superfície específica e as moléculas de soluto, e como resultado uma ligação química é formada. Geralmente, apenas uma única camada molecular pode ser adsorvida (INGLESAKIS; POULOPOULOS, 2006).

### **1.6.1 Adsorção no Tratamento de Efluentes**

A adsorção tem sido empregada extensivamente para a remoção de micropoluentes orgânicos e inorgânicos solubilizados em água. Há muitos adsorventes em uso, sendo o carvão ativado o mais aproveitado para a remoção de uma multiplicidade de compostos orgânicos solubilizados em água (JUANG *et al.*, 2009).

O carvão ativado é o material mais usado por apresentar área de superfície elevada, a sua estrutura porosa e a especial reatividade da superfície (ALTENOR *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2007). A natureza porosa, inércia e estabilidade térmica do carvão ativado são características que favorecem à adsorção (BABEL *et al.*, 2003; TERNES *et al.*, 2002).

Embora esse material apresente uma grande capacidade de adsorção de poluentes da água, o seu uso é limitado devido ao seu alto custo (AHMARUZZAMAN, 2008).

Nos últimos anos têm se intensificado pesquisas no que se refere ao desenvolvimento de adsorventes alternativos em substituição ao carvão ativado. Devido a alta disponibilidade, materiais naturais como o bagaço de vegetais, zeólitas, argilas, e vários resíduos das operações industriais, como cinzas, carvão, tem sido alvo de estudos objetivando avaliar o potencial no processo de adsorção (ANTUNES *et al.*, 2016; VOLTAN *et al.*, 2016).



Os minerais argilosos têm sido largamente empregados numa gama de aplicações devido à sua alta capacidade de troca catiônica e área superficial específica e, forte capacidade de adsorção (BHATTACHARYYA e GUPTA 2007).

A determinação do pH ideal é de suma importância no processo de adsorção, uma vez que diferentes espécies quando adsorvidas apresentam regiões específicas de pH apropriados para um melhor potencial de adsorção.

### **1.6.2 Isotermas de Adsorção**

Uma das maneiras utilizadas para avaliação deste processo é através da Isoterma de adsorção, a qual demonstra o equilíbrio entre a concentração de um determinado composto na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. A concentração do adsorbato no sólido é dada como a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente.

O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se sob várias configurações, indicando informações inerentes sobre o modelo matemático que o representa. Existem diversos modelos disponíveis na literatura para predição do comportamento das isotermas, destacando-se o de Langmuir e o de Freundlich.

O modelo de isoterma de Langmuir admite que todas as forças que operam na adsorção são análogas em natureza àquelas que envolvem reação química e que a sorção se resume em uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície de partículas sólidas.

A isoterma de Langmuir é dada pela equação 1:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde:

$Q_e$ : quantidade adsorvida por grama de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$Q_m$ : constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de Langmuir referente a capacidade de adsorção teórica na mono camada ( $\text{L.g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Para isotermas fortemente favoráveis a equação empírica de Freundlich é muitas vezes mais adequada, particularmente para adsorção em líquidos. A equação de Freundlich é dada pela Equação 2:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde:

$q_e$ : massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

K: constante relacionada à capacidade de adsorção;

N: constante que se relaciona com a intensidade de adsorção.

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a adsorção sucede em multicamadas e é bastante favorável para propor a adsorção em superfícies altamente heterogêneas.

Sabe-se ainda que todos os sistemas apresentam um decréscimo na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura, tanto que para as isotermas irreversíveis é possível remover o adsorbato pelo aumento da temperatura.

### **1.6.3 Cinética de Adsorção**

Segundo Royer (2008) é muito importante o estudo cinético no tratamento de efluentes, pois fornece informações sobre o mecanismo do processo de adsorção e o sentido das reações.

De acordo com Coulson e Richardson (1979), a adsorção difere dos processos mais usuais de absorção pelo grau de homogeneidade que existe no equilíbrio na fase para o qual as moléculas são transferidas. No processo adsorativo as moléculas estão distribuídas regularmente, ao contrário do processo de absorção, onde as moléculas encontram-se misturadas.

Como a adsorção é um fenômeno de superfície, somente os materiais sólidos que contenham grandes porções de superfície interna (alta porosidade) é que tem probabilidades de serem úteis como adsorventes.

A equação cinética de Lagergren descreve a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade do sólido (Ho e McKay, 2004).

Com o intuito de conhecer as características da cinética de adsorção da interação dos efluentes com a amostra de resíduo do beneficiamento de caulim, os dados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (HO e MCKAY, 1978).

A fim de identificar a equação cinética fundamentada na capacidade de adsorção do sólido da equação e na concentração da solução, o modelo de primeira ordem de Lagergren Equação (3) é denominado de pseudoprimeira ordem (Ho e McKay, 2004).

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) t \quad (3)$$

no qual,  $Q_{eq}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $Q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem.

Este modelo leva em consideração que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional a quantidade de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (Aksu, 2001). A aplicabilidade do modelo de pseudoprimeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de  $\log(Q_{eq} - Q_t)$  em função de  $t$  (Ho e McKay, 1978).

O modelo cinético de pseudosegunda ordem, é utilizado para a adsorção cinética de poluentes em águas residuárias (OWOYOKUN, 2009).

Os modelos adotados para o ajuste dos dados da cinética de adsorção foi o de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, (Lagergren, 1898; Ho e McKay, 1978), utilizando o software Origin 8.0.

A Equação 4 refere-se ao modelo de pseudosegunda ordem:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} \quad (4)$$

Onde,  $K_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudosegunda ordem. Ao contrário do modelo de pseudoprimeira ordem, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (Aksu, 2001).

## PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

### 1.7 MATERIAIS

O resíduo de Caulim usado como adsorvente foi cedido pela empresa Soleminas, situada na região do Junco do Seridó no Estado da Paraíba, Brasil.

- Efluente sintético de óleo-água;
- Efluente sintético de esteróides desenvolvido utilizando de fármaco sintético;
- Efluente contendo o corante azul de metileno proveniente de empresa pertencente a cidade de Toritama situada no Estado de Pernambuco;
- Solventes: Gasolina comercial, Diesel comercial e Querosene.

### 1.8 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

As amostras de resíduo de Caulim foram previamente trituradas e beneficiadas em peneiradas de malha ABNT N° 100 (100 mesh) e caracterizado quanto a sua composição química e análise de estrutura por EDX e DRX.

#### ***1.8.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)***

A análise química a partir do Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea e beneficiada em peneiras de malha ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm). A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu, modelo 720.

#### ***1.8.2 Difração de Raios X (DRX)***

As amostras foram peneiradas em malha ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm). Elas foram analisadas através do método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre uma porção da amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte de alumínio, empregando-se um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30mA, tamanho do

passo de 0,02 $\theta$  e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2 $^{\circ}$  (2 $\theta$ )/min.

### **1.8.3 Inchamento de Foster**

Este teste tem por finalidade a avaliação do adsorvente (resíduo de caulim), ou seja, o quanto o resíduo de caulim se dispersa e incha em compostos orgânicos.

O teste de inchamento de Foster foi fundamentado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” na norma ASTM ASTM D 5860-65, utilizando provetas com capacidade igual a 100mL.

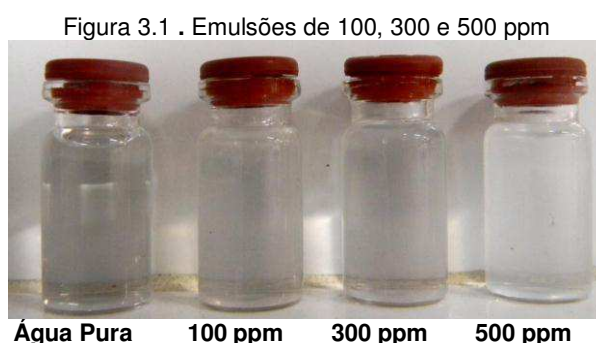
### **1.8.4 Capacidade de Adsorção**

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi fundamentado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99.

#### **1.8.4.1 Preparação das Emulsões Óleo/Água**

Foram produzidas emulsões óleo/água com concentrações entre 100 ppm e 500ppm. O óleo utilizado foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax. As emulsões foram preparadas sob agitação intensa, rotação suficiente para a formação das emulsões.

A Figura 3.1 apresenta a ilustração das emulsões de 100, 300 e 500 ppm preparadas, comparadas com água pura para melhor visualização.



Fonte: Própria (2016)

#### 1.8.4.2 Preparação do Efluente Sintético Contendo Esteróides

Foram produzidas soluções com concentrações entre 100 ppm e 500ppm, sob agitação durante 20 minutos.

#### 1.8.4.3 Efluente Real Proveniente da Indústria Têxtil

Foi utilizado também o efluente da indústria têxtil com a presença de corante azul de metileno em um percentual próximo a 94%.

As soluções de trabalho foram obtidas por diluição da solução estoque para construção da curva analítica.

#### 1.8.4.4 Efeito do pH sobre a Adsorção

Foi realizada uma investigação prévia para verificar qual o pH que melhor influenciaria na adsorção dos contaminantes.

O ajuste do pH foi feito pela adição de soluções de NaOH e HCl (Sigma.Aldrich) a  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , medido com um pHmetro Hanna 21 equipado com eletrodo de vidro Hanna (HI 1110B).

Para a realização destes ensaios foram preparadas soluções com pH no intervalo compreendido entre 2 – 12, em erlenmeyers contendo 25 mg de adsorvente e foram adicionados 25 mL de solução do respectivo efluente na concentração de 100 mg/L.

O sistema permaneceu sob agitação durante 180 min. Em seguida, alíquotas do sobrenadante foram centrifugadas, retiradas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis, para a determinação da concentração da solução após o equilíbrio.

#### **1.8.5 Cinética de Adsorção**

Os experimentos para obtenção da curva cinética de adsorção para os três efluentes contaminados testados, foram realizados em batelada. Uma massa de 0,25 g de resíduo de caulim foi adicionada a 25,0 mL da solução contendo os respectivos efluentes, utilizando-se uma mesa agitadora (shaker) com velocidade de

agitação de 200 rpm, em temperatura ambiente considerada ideal para os processos de adsorção segundo Souza (2007).

Ainda sobre o estudo da cinética de adsorção, foram avaliados diferentes tempos de contato entre adsorvente e adsorvatos, sendo coletadas alíquotas da amostra em intervalos de tempo compreendidos entre 3 a 120 minutos e a concentração dos contaminantes foram avaliadas.

A quantidade adsorvida no tempo  $t$ ,  $q_t$ , foi calculada pela Equação 4.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (4)$$

Onde:

- ✓  $C_t$ : concentração do contaminante na fase líquida em qualquer tempo;
- ✓  $C_0$ : concentração inicial da solução;
- ✓  $V$ : volume da solução;
- ✓  $W$ : massa do agente adsorvente.

### **1.8.6 Isoterma de adsorção**

Com o tempo de equilíbrio definido, obteve-se as isotermas de adsorção  $C_{eq}$  - quantidade de soluto presente na fase fluída (mg/L) em equilíbrio com  $q$  - quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g) para as mesmas condições de operação: temperatura ambiente e mesmas velocidades de agitação, visando à obtenção dos perfis cinéticos de concentração e das isotermas de adsorção.

Os adsorventes foram separados das soluções aquosas por centrifugação das amostras a 10.000 rpm por 20 minutos, em centrífuga Sigma 3K-3. As concentrações finais dos contaminantes (óleo, efluente da indústria têxtil, efluente contendo esteróides), remanescentes nas soluções foram determinadas por leituras do sobrenadante em espectrofotômetro UV-visível SP-2000.

A quantidade do contaminante adsorvido foi calculada utilizando a Equação 5.

$$q_e = (C_0 - C_f) \cdot V/m \quad (5)$$

Onde:

- ✓  $q_e$ : quantidade adsorvida do contaminante pelo adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );
- ✓  $C_0$  e  $C_f$  são correspondentes a concentração inicial e final do contaminante, respectivamente ( $\text{mg.L}^{-1}$ );
- ✓  $V$  é o volume da solução do contaminante em contato com o adsorvente (L);

Para a construção de uma isoterma de adsorção coloca-se em contato o efluente contendo o contaminante a ser adsorvido em diferentes concentrações e em temperatura constante até o equilíbrio, obtendo-se com este sistema a quantidade de material adsorvido.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1.9 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM

#### 1.9.1 Análise Química por Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva

A Tabela 4.1 apresenta a composição química do resíduo do beneficiamento do caulim.

Tabela 4.1 . Composição química do resíduo de caulim.

Constituinte	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> O	MnO	ZnO
Resíduo de caulim%	48,77	46,69	2,15	1,80	0,36	0,09	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01

Fonte: Própria (2016)

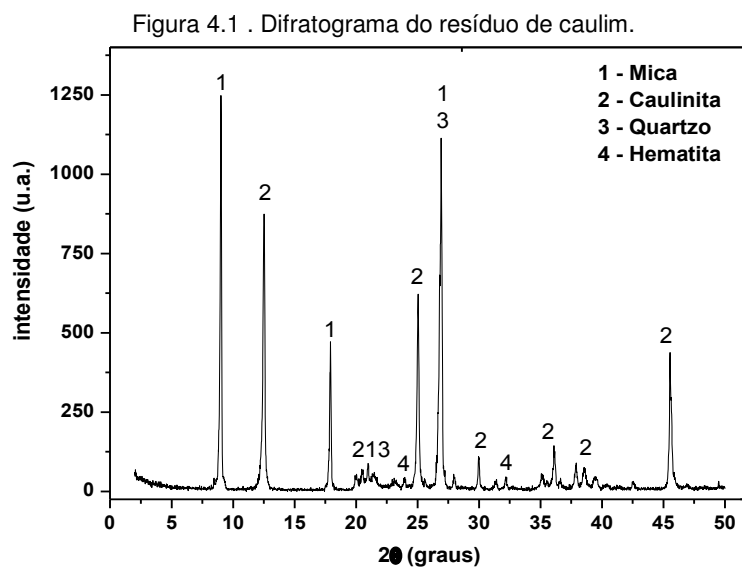
Analisando os valores da Tabela 4.1, observa-se que o resíduo de caulim possui um teor elevado de óxido de silício SiO<sub>2</sub> proveniente dos argilominerais e de óxido de alumínio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oriundo dos minerais argilosos e de feldspato, se confrontado com os outros componentes, totalizando 95,46% da composição total, característico dos constituintes dos argilominerais estes resultados estão em consonância com resultados obtidos por Silva *et al.* (2012) e Leal *et al.* (2011).

A razão silício/alumina é de 1,04 o que pode evidenciar a presença de sílica livre, pois quanto menor esta razão maior o teor de argilominerais o que evidenciará que o material analisado se trata de um argilomineral.

A superfície caulinita é única entre os argilominerais, pois possui folhas assimétricas e eletricamente neutras, tendo ânions OH<sup>-</sup> de um lado e O<sub>2</sub><sup>-</sup> do outro lado das folhas 1:1. Por possuir essa característica sua estrutura cristalina apresenta um caráter hidrofílico (COELHO, *et al.*,2007), favorecendo assim o processo de adsorção utilizando o resíduo de caulim.

### 1.9.2 Difração de Raios X

A Figura 4.1, apresenta o difratograma das fases minerais presentes no resíduo de caulim.



De acordo com a Figura 4.1 do difratograma de raios X é possível verificar a presença do mineral caulinita que apresenta uma quantidade ínfima de irregularidades, pois dispõe de picos agudos e de alta intensidade nos ângulos  $2\theta$  de  $12,51^\circ$  a  $25,03^\circ$  e tripletos com reflexões situadas entre  $35^\circ$  e  $40^\circ$ .

Resultados semelhantes foram identificados por Barata e Angélica (2012) ao caracterizar resíduos de caulim proveniente da região amazônica. Verifica-se a presença de picos de quartzo como mineral acessório.

Observa-se ainda Picos característicos dos minerais do grupo mica (muscovita) visualizados em  $9,01^\circ$ ,  $17,96^\circ$ ,  $26,91^\circ$ , o que confirma o percentual de potássio e magnésio presentes na amostra conforme os dados da Tabela 4.1, estes resultados estão em consonância com os dados obtidos por Menezes *et al.* (2009), quando identificaram picos característicos do grupo mica em seu material.

A presença do teor de ferro é devido a hematita existente no resíduo, que pode ser identificada por pequenos picos em  $24^\circ$  e  $32^\circ$ . A composição da caulinita é caracterizada pela predominância de  $Al^{3+}$  nos sítios octaédricos, todavia é facultada a ocorrência de substituições isomórficas por cátions  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , e  $Ti^{4+}$ , diante do

exposto as quantidades de óxidos desses metais elucidadas na análise química estão relacionadas diretamente à essas substituições.

Os constituintes do resíduo geralmente são formados, por silicatos hidratados de alumínio dispostos em camadas lamelares de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sobrepostas e ligadas entre si por átomos de oxigênio ou por hidroxilas, conforme explica Santos e Santos (1992).

Desta forma, os agrupamentos atômicos (oxigênio e hidroxilas) organizados externamente na estrutura dos minerais poderão interagir positivamente com outras partículas, favorecendo a adsorção entre os constituintes.

## 1.10 ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM EFLUENTE SINTÉTICO ÓLEO/ÁGUA.

### 1.10.1 Inchamento de Foster

No Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotadas as avaliações apresentadas na Tabela 4.2 para o teste de Inchamento de Foster.

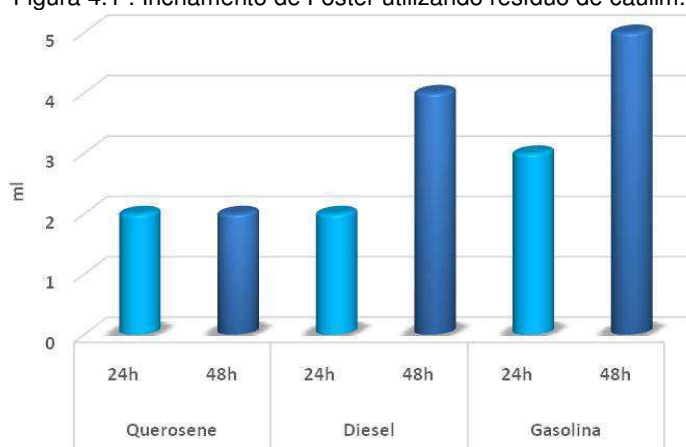
Tabela 4.2 . Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste do Inchamento de Foster

Inchamento	Faixa
Não – Inchamento	Igual ou inferior a 2 mL/g
Baixo	3 a 5 mL/g
Médio	6 a 8 mL/g
Alto	Acima de 8 mL/g

Fonte: Adaptado de Vianna *et al.*, (2002)

Os resultados do teste de Inchamento de Foster utilizando o resíduo de caulim como adsorvente, estão apresentados na Figura 4.2 e indicam a afinidade do resíduo de caulim proveniente da região do Junco do Seridó na Paraíba em solventes orgânicos.

Figura 4.1 . Inchamento de Foster utilizando resíduo de caulim.



Fonte: Própria (2016)

O inchamento de Foster foi avaliado pelo grau de expansão das galerias do resíduo de caulim para acomodar os solventes testados. Nos resultados elucidados na Figura 4.2 e nas classificações estabelecidas na Tabela 4.2 observa-se que: O resíduo de caulim não evidenciou nenhum grau de inchamento no solvente querosene sem e com agitação, apresentando um valor de  $2 \text{ mL.g}^{-1}$ .

Em relação ao diesel, o resíduo de caulim apresentou um baixo grau de inchamento de  $4 \text{ mL.g}^{-1}$  após a agitação.

Com o uso a gasolina, o adsorvente apresentou baixo grau de inchamento de Foster, nos intervalos sem agitação e após 48h com agitação com valor igual a  $5 \text{ mL.g}^{-1}$ .

Estes resultados estão em consonância com os resultados obtidos por Nóbrega *et al.*(2011) ao avaliar o Inchamento de Foster de uma amostra de argila no solvente gasolina.

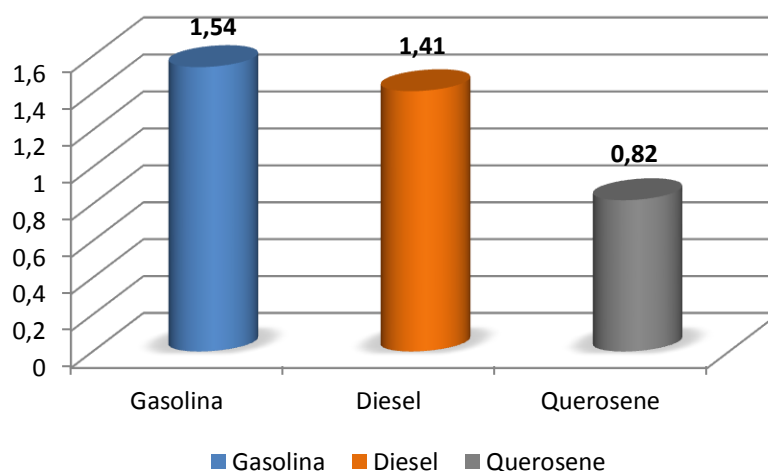
Portanto, os valores dos testes de Inchamento de Foster com agitação indicaram melhores resultados se comparado ao processo sem agitação, independentemente do solvente utilizado.

### 1.11 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

Os resultados obtidos utilizando as análises de capacidade de adsorção para a amostra de resíduo de caulim, em diferentes solventes estão apresentados

na Figura 4.3. Este teste teve por finalidade avaliar o potencial de adsorção do resíduo de caulim em solventes orgânicos.

Figura 4.3: Capacidade de adsorção do resíduo de caulim nos solventes: gasolina, diesel e querosene.



Fonte: Própria (2016)

De acordo com a Figura 4.3 os resultados sugerem maior capacidade de adsorção no solvente gasolina, ou seja, foram adsorvidos 1,54 g de gasolina por grama de resíduo de caulim, comportamento similar foi encontrado para o solvente diesel e por fim o teste com o solvente querosene apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 0,82 g de querosene por grama de resíduo de caulim.

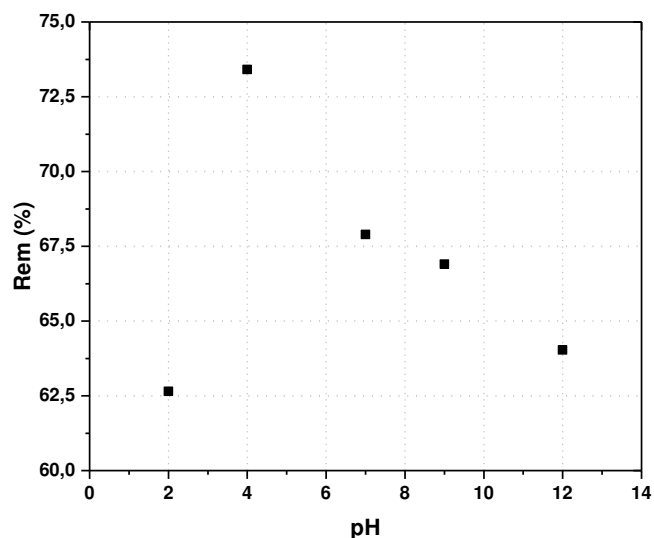
Portanto, é possível observar que dentre os três solventes testados a gasolina apresentou melhores resultados, pois, é constituída basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos que apresentam menor cadeia se confrontado aos hidrocarbonetos constituintes dos outros solventes, óleo diesel e querosene, o que pode ter permitido às moléculas de gasolina a penetrarem com maior facilidade nos espaços interlamelares do resíduo.

Estes resultados estão em concordância com os resultados encontrados por Oliveira *et al.* (2012) ao avaliar a capacidade de adsorção de uma amostra de argila nos mesmos solventes utilizados neste trabalho de pesquisa, os autores observaram que o maior grau de capacidade de adsorção foi encontrado para o teste realizado em contato com o solvente gasolina.

### 1.11.1 Efeito do pH sobre Adsorção

A Figura 4.4 apresenta os resultados obtidos utilizando os testes do pH para o efluente sintético óleo/água utilizando como adsorvente o resíduo de caulim a temperatura ambiente.

Figura 4.4 . Efeito do pH sobre a adsorção do efluente sintético óleo/água



Fonte: Própria 2016

Um dos fatores mais importantes em testes de adsorção é o efeito do pH no meio. Portanto, as quantidades de contaminantes adsorvidos pela amostra de resíduo de caulim, (Figura 4.4) foram monitoradas num intervalo de pH compreendido entre 2 a 12 e temperatura de  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Para os testes na presença de efluente sintético óleo/água, a adsorção máxima ocorreu em pH próximo a 3,8. Assim, nos testes posteriores foram fixados o pH 3,8 para o meio em contato com o resíduo de caulim.

Os resultados obtidos corroboram com os dados obtidos por Mendes *et al.* (2015), quando os autores obtiveram os melhores resultados no pH igual a 4. O teste do pH foi de extrema importância para a compreensão do processo de adsorção, através da técnica utilizada foi possível observar com clareza o melhor pH de adsorção.

Os resultados indicaram uma capacidade de adsorção de  $4,98 \text{ mg.g}^{-1}$  correspondente a 73,41% nas condições experimentais no pH próximo a 4, isso porque o resíduo possui características de superfície peculiar: a existência de carga elétrica de natureza estrutural, devido a substituição dos íons  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ .

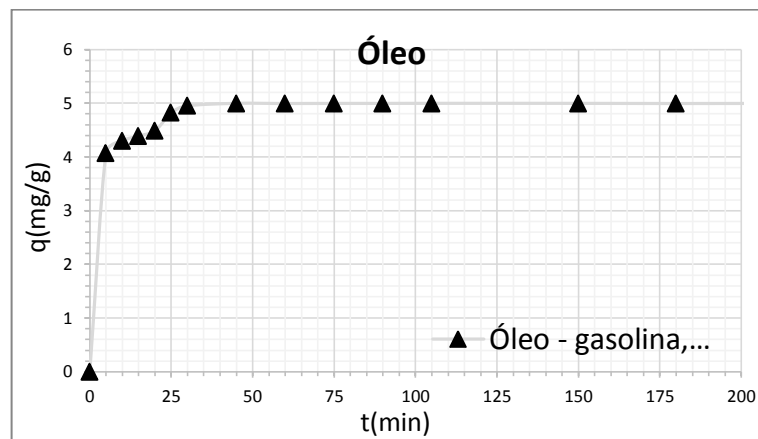
Por possuir grupos  $\text{SiO}_3^{2-}$  e  $\text{AlO}_2^-$ , esse filossilicato é capaz de deter uma carga negativa em suas faces.

Os resultados apresentados na Figura 4.4, indicam que os dados estão em consonância com o trabalho de pesquisa de Rodrigues (2010), onde sugere que no pH ácido, o mecanismo de adsorção seja predominantemente eletrostático. A adsorção do contaminante nos sítios negativos resulta da substituição isomórfica na estrutura do mineral.

### 1.11.2 Cinética de Adsorção para o Efluente óleo/água

Os resultados cinéticos obtidos para o sistema resíduo de caulim e efluente oleoso encontram-se apresentados na Figura 4.5. Diferentemente do ensaio anterior, nesta nova condição foi possível a visualização da condição de equilíbrio.

Figura 4.5. Cinética de adsorção de efluente óleo/água.



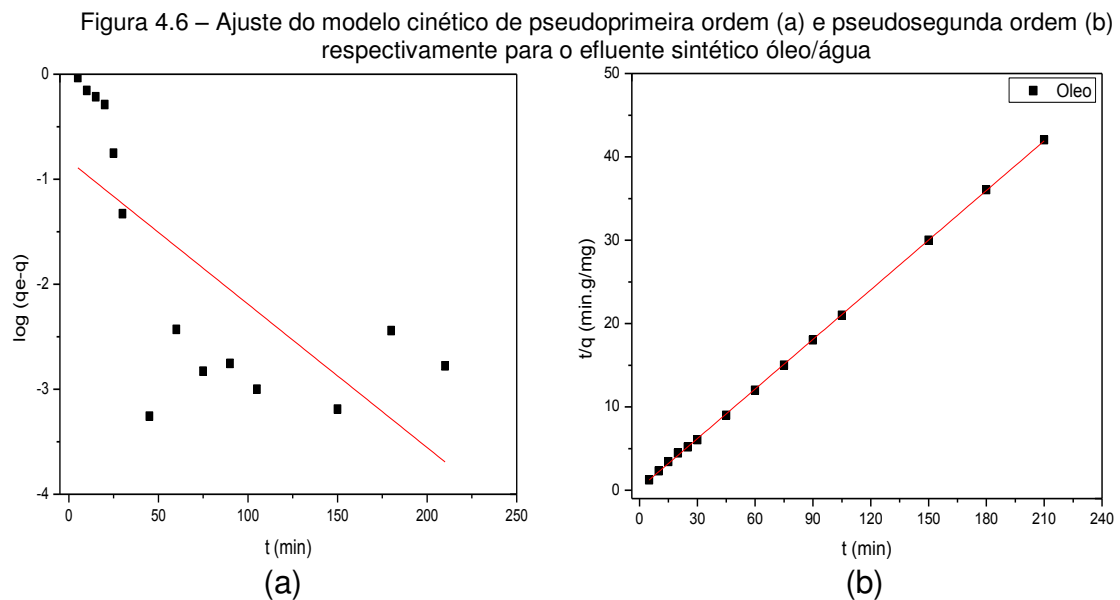
Fonte: Própria 2016

Na Figura 4.5, observa-se uma rápida adsorção no início do processo e uma condição de equilíbrio, com capacidade de remoção aproximadamente  $4,96 \text{ mg.g}^{-1}$  equivalente a uma remoção de 99,29%, nos 50 minutos iniciais, as demais remoções apresentam poucas oscilações variando entre 98,8% e 99,96%.

Esta tendência está coerente com as características do resíduo do beneficiamento de caulim, que tendem a adsorver o efluente oleoso, uma emulsão com características catiônicas.

A capacidade ótima de remoção também foi proporcionada pelo efeito do pH favorável à adsorção. Onde, observou-se qual a melhor faixa para desenvolver o estudo dos testes cinéticos e assim sucessivamente.

A Figura 4.6, apresenta os resultados do ajuste ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem à temperatura ambiente no sistema resíduo de caulim e efluente óleo/água.



Fonte: Própria 2016

As constantes cinéticas e os coeficientes de correlação para os modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem, estão disponíveis na Tabela 4.2.

Tabela 4.3 - parâmetros cinéticos de adsorção de óleo sobre resíduo de caulim

	$R^2$	$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	K
<b>Modelo de pseudoprimeira ordem</b>	0,4648	0,1504	0,0313
<b>Modelo de pseudosegunda ordem</b>	0,9997	5,0528	0,2453

Fonte: Própria 2016

De acordo com a Tabela 4.2 e Figura 4.6, os resultados indicam que o modelo de pseudo primeira ordem, apresenta um valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,4648. Como pode ser observado para os resultados do sistema resíduo de caulim e efluente óleo/água, o modelo de pseudosegunda ordem apresentou um melhor ajuste.



Essa avaliação foi realizada para a obtenção do coeficiente de determinação  $R^2$  igual a 0,9997 e estão indicados na Tabela 4.2, indicando que os dados experimentais se ajustam consideravelmente ao modelo de pseudosegunda ordem, estes resultados estão em consonância com os dados obtidos por Rida *et al.* (2013) onde o sistema de adsorção seguiu o modelo de pseudosegunda ordem.

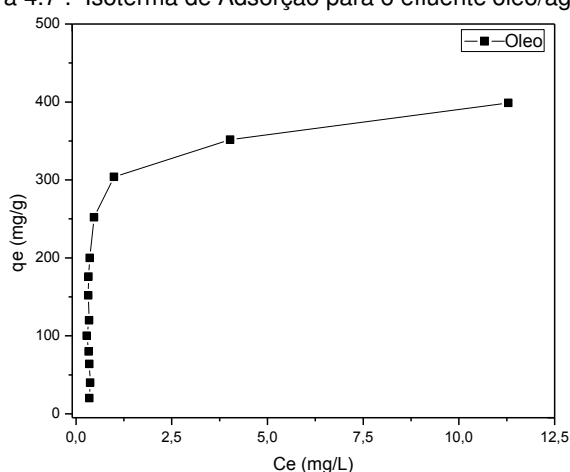
Além disso, verificou-se que o valor da capacidade máxima de adsorção encontrado de  $q_e$  igual a  $5,0528 \text{ mg.g}^{-1}$  no modelo de pseudosegunda ordem. Os dados comprovam que o efluente sintético óleo/água interagiu com a amostra na interface sólido/líquido, quando suspenso em solução aquosa.

Conforme dados obtidos os resultados encontrados para a amostra de resíduo de caulim oriunda da região do Junco do Seridó indicaram eficiência significativa na adsorção do óleo presente no efluente sintético.

### 1.12 ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O EFLUENTE ÓLEO/ÁGUA.

A Figura 4.7 apresenta a Isoterma do sistema resíduo de caulim e efluente oleoso, os dados foram plotados utilizando os dados de  $C_e$ , concentração do contaminante no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) em função de  $q_e$ , quantidade adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Figura 4.7 . Isoterma de Adsorção para o efluente óleo/água



Fonte: Própria 2016

Observa-se na Figura 4.7 uma tendência favorável em relação à capacidade de adsorção do adsorvente empregado. Este resultado está de acordo com os estudos de Giles *et al.* (1960), onde este tipo de isoterma indica condições favoráveis de equilíbrio entre a concentração do adsorbato em suspensão e a concentração na superfície do adsorvente.

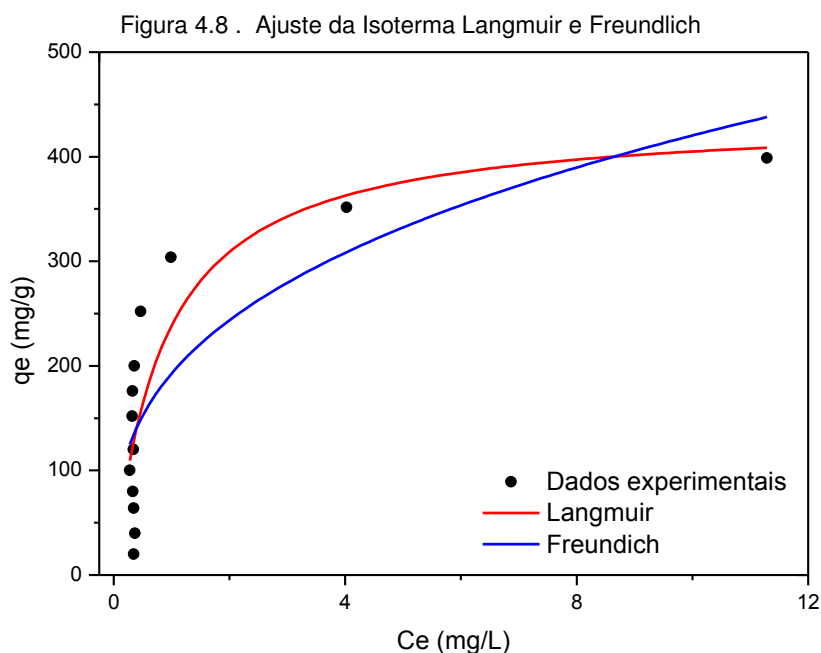
Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de Isotermas Langmuir e Freundlich e os parâmetros calculados são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Parâmetros de ajuste da adsorção do efluente óleo/água sobre resíduo de caulim aos modelos de Langmuir e Freundlich.

<b>Langmuir</b>	<b>B</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	439,0489	1,1876	0,6993
<b>Freundlich</b>	<b>N</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	2,9509	192,6177	0,6054

Fonte: Própria 2016

Na Figura 4.8, pode-se avaliar o ajuste dos dados aos modelos de Langmuir e Freundlich.



Percebe-se que os parâmetros dos modelos de equilíbrio diversas vezes proporcionam informações sobre o mecanismo de adsorção e a afinidade do adsorvente testado.

De acordo com as isotermas de adsorção do efluente óleo/água sobre o resíduo de caulim, encontradas na Figura 4.8 e os dados da Tabela 4.4, verifica-se o ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Os parâmetros foram estimados utilizando regressão não linear e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para o modelo de Langmuir ofereceu valor

igual a 0,6993 indicando um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, já o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido no ajuste à isoterma de Freundlich, apresentou valor igual a 0,6054.

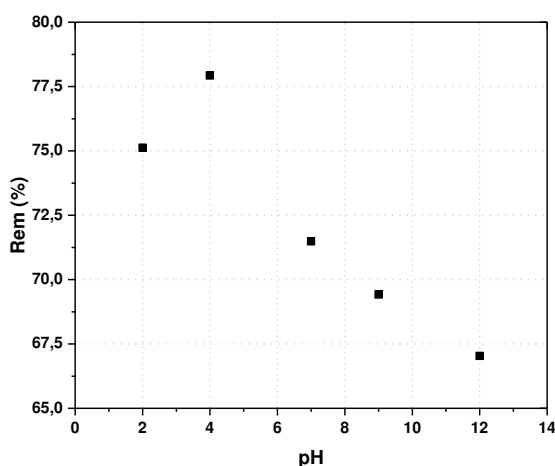
Diante dos resultados, observou-se que os dados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir para o resíduo de caulim e o efluente óleo/água.

### 1.13 TESTES DE ADSORÇÃO PARA O EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO ESTERÓIDES

#### 1.13.1 Efeito do pH sobre Adsorção

A Figura 4.9 apresenta os resultados obtidos nos testes do pH para o efluente sintético contendo esteróides utilizando como adsorvente o resíduo de caulim a temperatura ambiente.

Figura 4.9 . Efeito do pH sobre a adsorção do efluente sintético contendo esteróides



Fonte: Própria 2016

O pH é um dos fatores que afetam significativamente a capacidade de adsorção dos compostos do tipo argilosos por afetar o estado de protonação dos grupos anfipróticos dos minerais, como os grupos silanois e aluminois.

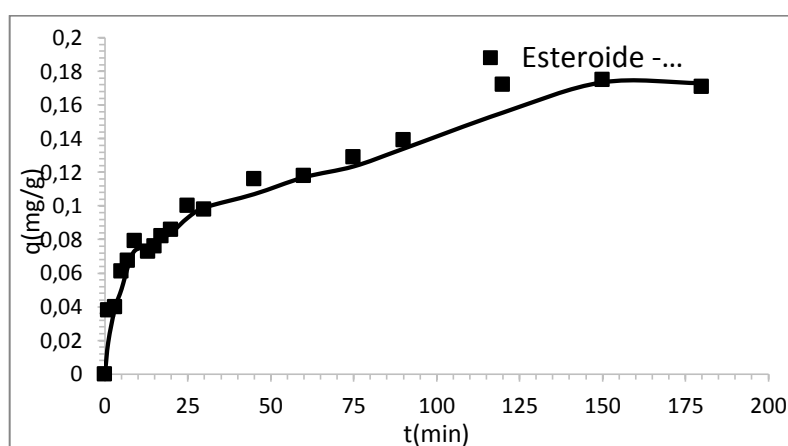
Para os testes realizados com resíduo de caulim, na presença de efluente sintético contendo esteróides, a maior porcentagem de remoção ocorreu em pH em torno de 3,9. Assim, nos testes posteriores foram fixados o pH 3,9 para o meio em contato com o resíduo de caulim.

Resultado similar foi ressaltado por Borba *et al.* (2012) quando estudou o processo de adsorção em carvão ativado onde os melhores resultados encontrados pelos autores foi no pH ácido.

#### 1.14 CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA O EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO ESTERÓIDES

Os resultados cinéticos obtidos para o sistema resíduo de caulim e efluente contendo esteróides encontram-se apresentados na Figura 4.10.

Figura 4.10. Cinética de adsorção de efluente contendo esteróides

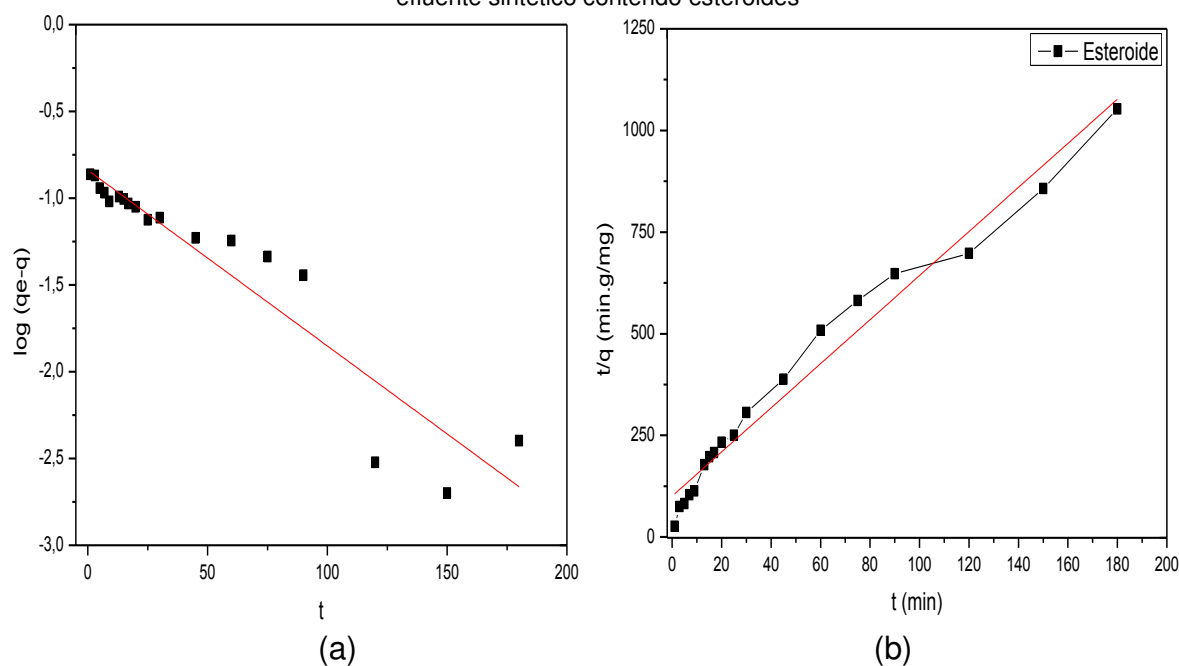


Fonte: Própria 2015

Na Figura 4.10, observa-se que com o decorrer do tempo cinético há um aumento da adsorção durante o processo, verificou-se também uma condição de equilíbrio após 120 minutos de contato. A capacidade de remoção por sua vez também foi proporcionada no estudo prévio do pH, observando-se o melhor pH para o desenvolvimento do estudo cinético.

A Figura 4.11, apresenta os resultados do ajuste aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem para o efluente sintético contendo esteróides.

Figura 4.11 – Ajuste aos modelos Cinético de pseudoprimeira ordem (a) e pseudosegunda ordem (b) para efluente sintético contendo esteróides



Fonte: Própria 2016

As constantes cinéticas e os coeficientes de correlação para os modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem, estão disponíveis na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: parâmetros cinéticos de adsorção de esteróides sobre resíduo de caulim

	$R^2$	$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	K
<b>Modelo de pseudoprimeira ordem</b>	0,8835	0,145	0,0233
<b>Modelo de pseudosegunda ordem</b>	0,9648	0,1844	0,2916

Fonte: Própria 2016

Os valores de  $q_e$  e  $k$  foram calculados a partir da regressão não linear da Figura 4.11. De acordo com os dados da Figura 4.11 e da Tabela 4.5, observa-se que o coeficiente de correlação encontrado para o ajuste de pseudoprimeira ordem foi de 0,8835 e para o modelo de pseudosegunda ordem foi igual a 0,9648. Assim os resultados indicam que o sistema de adsorção estudado segue o modelo cinético de pseudosegunda ordem.

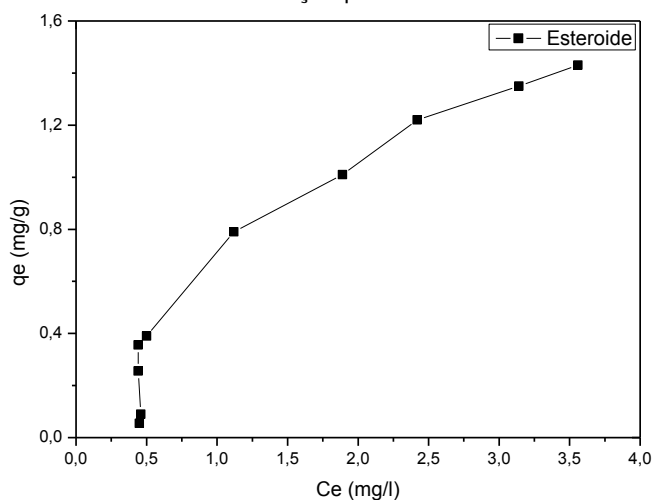
O modelo cinético de pseudosegunda ordem tem sido determinado como a melhor correlação para os dados experimentais no que se refere à adsorção de fármacos sobre montmorilonitas e fármacos sobre carvão ativado.

Além disso, verificou-se que o valor da capacidade máxima de adsorção encontrado,  $q_e$ , foi de  $0,1844 \text{ mg.g}^{-1}$  para o modelo de pseudosegunda ordem. Analisando os dados obtidos pode-se verificar que a amostra de resíduo de caulim oriunda da região do Junco do Seridó possui eficiência significativa na adsorção de esteróides presentes no efluente sintético.

### 1.14.1 Isoterma de Adsorção para o Efluente Sintético Contendo Esteróides

Na Figura 4.12 encontra-se a Isoterma do efluente sintético esteróides, o gráfico foi construído utilizando os dados de  $C_e$ , que é a concentração do contaminante no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) em função de  $q_e$ , quantidade adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Figura 4.12 - Isoterma de Adsorção para o sistema contendo esteróides.



Fonte: Própria 2016

A fim de aperfeiçoar a concepção de um sistema de adsorção para adsorver um contaminante a partir do resíduo de caulim, é de suma importância estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio.

Portanto, a isoterma de adsorção de esteróides sobre resíduo de caulim foi determinada nos ensaios indicando a quantidade do contaminante adsorvido por resíduo de caulim ( $q_e$ ,  $\text{mg/g}$ ) versus a concentração no estado de equilíbrio ( $C_e$ ,  $\text{mg/L}$ ). De maneira geral observa-se uma tendência favorável em relação à capacidade de adsorção do adsorvente empregado, pois os dados da Figura 4.12, elucidam que a quantidade adsorvida aumentou conforme o aumento da concentração de equilíbrio.

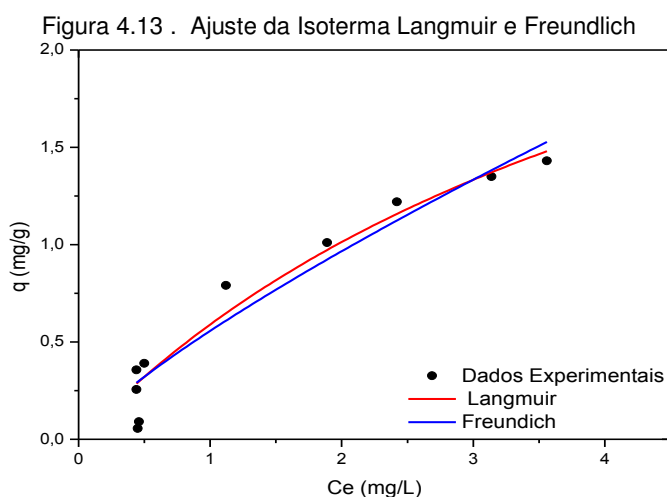
Os resultados da isoterma de equilíbrio para a adsorção de contaminante do tipo esteróides obedeceu ao modelo de adsorção e os dados foram ajustadas aos modelos Langmuir e Freundlich e os parâmetros calculados estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Parâmetros de ajuste da adsorção efluente sintético com esteróides aos modelos de Langmuir e Freundlich.

<b>Langmuir</b>	<b>b</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	3,6115	0,1950	0,9386
<b>Freundlich</b>	<b>n</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	1,2581	0,5569	0,9223

Fonte: Própria 2016

Na Figura 4.13, estão plotados os dados para avaliar o ajuste dos dados aos modelos de Langmuir e Freundlich.



De acordo com a Figura 4.13 e a Tabela 4.6 das isotermas de adsorção do efluente sintético contendo esteróides sobre o resíduo de caulim, verifica-se o ajuste das isotermas aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Os parâmetros foram avaliados utilizando a regressão não linear, e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para o modelo de Langmuir ofereceu valor igual a 0,9386, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido com o ajuste da isoterma de Freundlich, apresentou valor igual a 0,9223.

Diante dos resultados, observou-se que os dados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir.

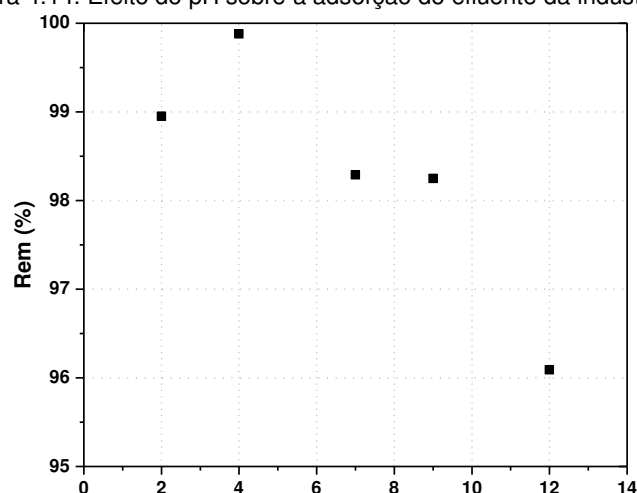
Fundamentado nos resultados obtidos verifica-se que a amostra de resíduo de caulim, oriunda da região do Junco do Seridó, indicou eficiência significativa na adsorção do esteróide presente no efluente sintético.

## 1.15 TESTES DE ADSORÇÃO PARA O EFLUENTE PROVENIENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL CONTENDO O CORANTE AZUL DE METILENO

### 1.15.1 Efeito do pH sobre Adsorção no Sistema

A Figuras 4.14, apresenta os resultados obtidos nos testes do pH para o efluente da industria têxtil contendo o corante azul de metileno proveniente da empresa de tinturaria de tecidos localizada no município de Toritama no estado de Pernambuco, empregando resíduo de caulim como adsorvente.

Figura 4.14. Efeito do pH sobre a adsorção do efluente da industria têxtil



Fonte: Própria 2016

Para os testes realizados com resíduo de caulim, na presença de efluente têxtil, a adsorção máxima ocorreu em pH próximo a 3,9. Desta forma, nos testes posteriores foram fixados o pH 3,9 para o meio em contato com o resíduo de caulim.

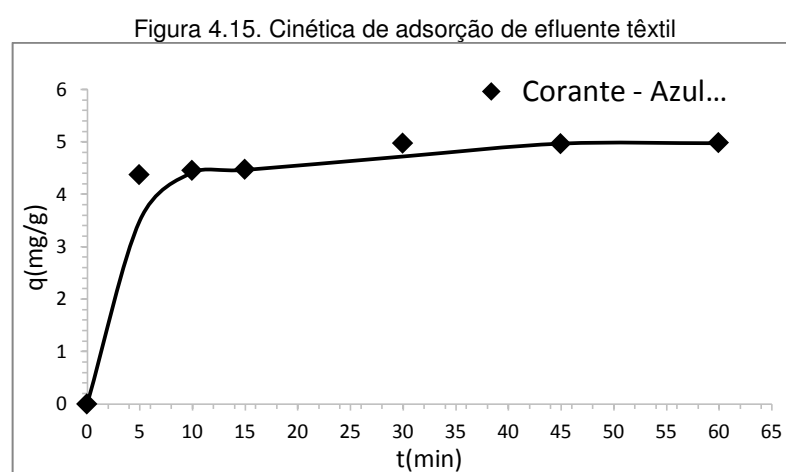
O resultado de pH obtido neste teste está em consonância resultados obtidos por Rida *et al.* (2013) onde os autores testaram a adsorção de azul de metileno. De forma geral, observa-se que os resultados referentes a análise do pH apresentaram a mesma tendência independente do efluente testado.



Portanto, ressalta-se uma faixa ideal de remoção entre os valores de pH entre 3,7- 4,0.

### 1.16 CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA O EFLUENTE TÊXTIL CONTENDO AZUL DE METILENO

Os resultados cinéticos obtidos para resíduo de caulim e efluente têxtil encontram-se apresentados na Figura 4.15.



Fonte: Própria 2016

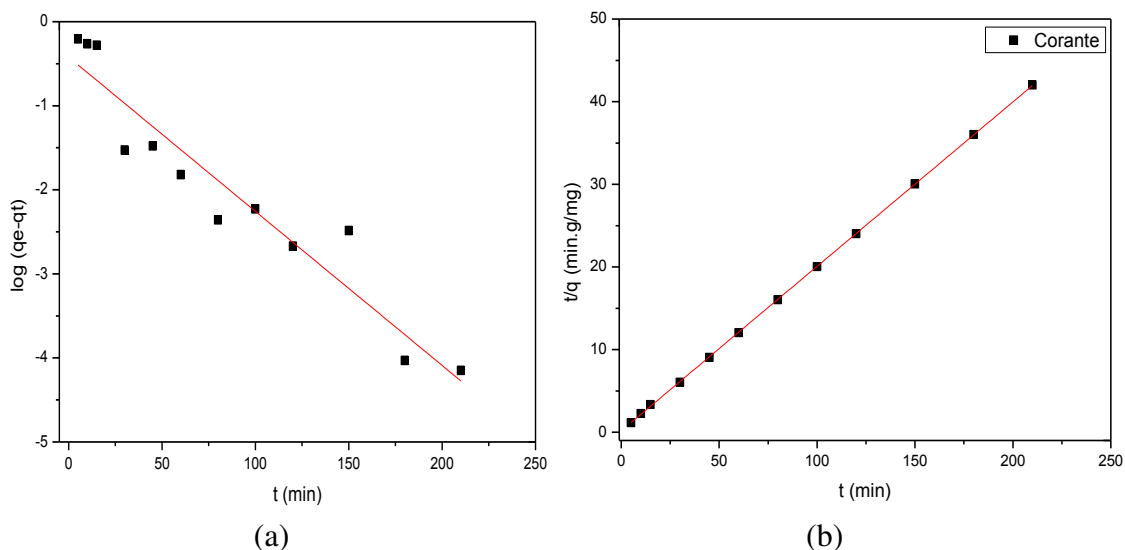
Para o sistema contendo efluente têxtil observa-se uma remoção ótima nos primeiros minutos do teste de adsorção com aproximadamente  $4,45 \text{ mg.g}^{-1}$  que corresponde a uma capacidade adsorptiva de 89,09% do corante azul de metileno presente no efluente têxtil com aproximadamente 10 minutos de contato, observa-se que a quantidade removida continua a aumentar com o passar do tempo, e o tempo de equilíbrio é atingido após 60 minutos de contato.

Verifica-se que o resíduo de caulim testado com adsorvente apresenta uma tendência a adsorção mais rápida nos tempos iniciais do processo, tornando-se mais lenta próxima ao equilíbrio, o qual ocorre em aproximadamente 60 minutos de contato. Este comportamento está diretamente relacionado à grande quantidade de sítios disponíveis no início do processo, favorecendo a adsorção.

Com o decorrer do tempo de processo, a quantidade de sítios disponíveis tende a diminuir e dar início também a presença das forças repulsivas das moléculas de corante já adsorvidas.

A Figura 4.16, apresenta os resultados do ajuste ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem a temperatura ambiente no sistema resíduo de caulim e efluente têxtil contendo azul de metileno.

Figura 4.16 . Modelo Cinético de pseudoprimeira ordem (a) e pseudosegunda ordem (b) para o sistema efluente têxtil



Fonte: Própria 2016

As constantes cinéticas e os coeficientes de correlação para os modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem, estão disponíveis na Tabela 4.6.

Tabela 4.7: parâmetros cinéticos de adsorção sobre resíduo de caulim

	$R^2$	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	K
<b>Modelo de pseudoprimeira ordem</b>	0,9066	0,3785	0,0422
<b>Modelo de pseudosegunda ordem</b>	0,9996	5,0248	0,2354

Fonte: Própria 2016

Os resultados do ensaio cinético de adsorção foram ajustados a dois modelos o de pseudoprimeira ordem e o de pseudosegunda ordem (Figura 4.16). Considerando o mecanismo de adsorção, os modelos cinéticos foram aplicados ao valor experimental obtido para o sistema efluente têxtil e com a amostra de resíduo de caulim.

Como pode ser observado na Tabela 4.7 o modelo de pseudosegunda ordem apresentou coeficiente de correlação igual a  $R^2$  0,9996.

Além disso, verificou-se que o valor encontrado de  $q_e$  para o modelo de pseudosegunda ordem foi igual a 5,0248 mg.g<sup>-1</sup>(Tabela 4.7).

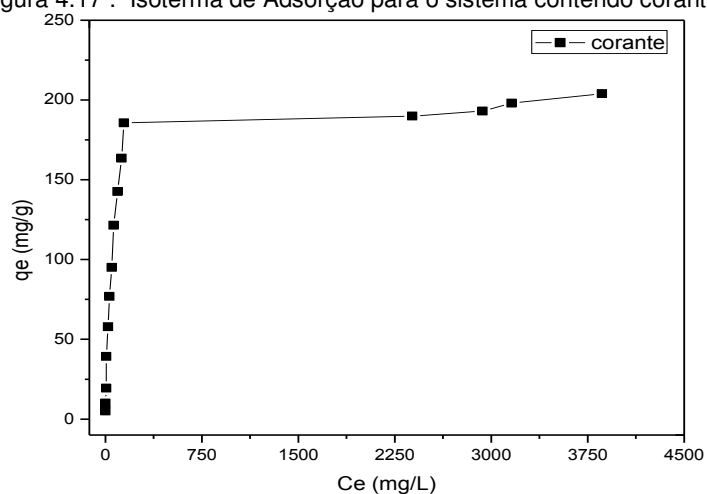
Para o ajuste ao modelo de pseudoprimeira ordem, observa-se que o  $R^2$  encontrado foi igual a 0,9066, verificando-se que os dados foram melhor ajustados ao modelo de pseudosegunda ordem.

Portanto, o efluente têxtil interagiu com a amostra (resíduo de caulim) na interface sólido/líquido, quando suspenso em solução aquosa.

### 1.17 ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O EFLUENTE TÊXTEL CONTENDO AZUL DE METILENO

A Figura 4.17 apresenta a Isoterma do efluente têxtil sobre o resíduo de caulim.

Figura 4.17 . Isoterma de Adsorção para o sistema contendo corante.



Fonte: Própria 2016

Na Figura 4.17 observa-se a capacidade de adsorção do resíduo de caulim para o efluente têxtil contendo corante avaliada mediante isotermas de adsorção.

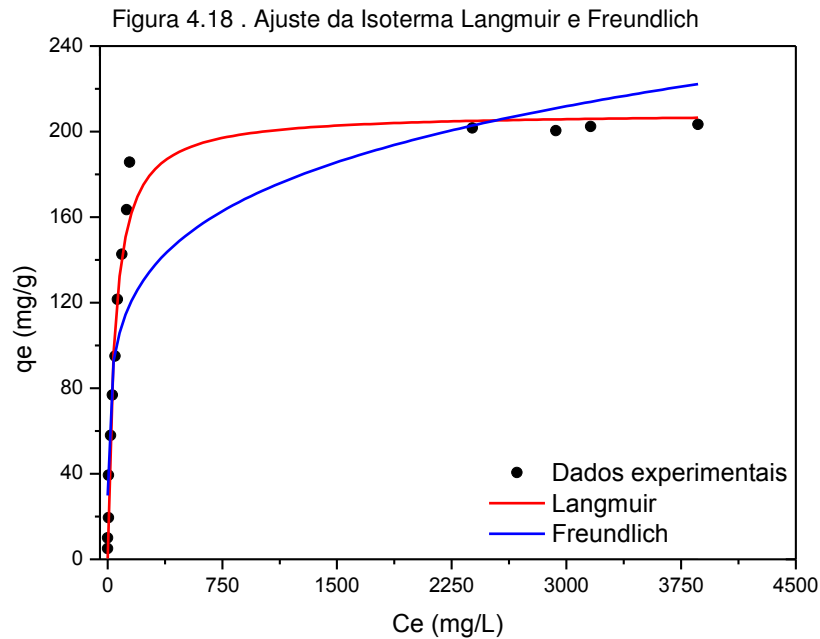
As isotermas foram ajustadas aos modelos Langmuir e Freundlich e os parâmetros calculados para as respostas estão disponíveis na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Parâmetros de ajuste da adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich.

<b>Langmuir</b>	<b>b</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	208,8979	0,02213	0,9808
<b>Freundlich</b>	<b>n</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	5,2616	46,2592	0,8182

Fonte: Própria 2016

Na Figura 4.18, estão plotados os dados para avaliar o ajuste dos mesmos aos modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Própria 2016

As isotermas de adsorção do efluente têxtil sobre o resíduo de caulim, Figura 4.18, foram construídas utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich com o intuito de verificar qual modelo melhor se ajusta aos dados do processo de adsorção.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para o modelo de Langmuir ofereceu valor igual a 0,9808 (Tabela 4.7), tendo em vista que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido com o ajuste da isoterma de Freundlich apresentou valor igual a 0,8182 (Tabela 4.7).

Tendo em vista os valores de coeficiente de correlação observados para os dois modelos, os resultados indicaram um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, ou seja, o processo de adsorção ocorre em monocamada.

Considerando que os dados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir. Tomando por base os resultados obtidos, pode-se inferir que o resíduo de caulim apresenta eficiência significativa na adsorção do corante presente no efluente têxtil.

## CONCLUSÕES

O resíduo proveniente do processo de beneficiamento de caulim proveniente da região do Junco do Seridó, apresentou elevados teores de óxido de silício e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) se confrontado com os outros componentes, totalizando 95,46% da composição total, característico dos constituintes dos argilominerais.

Verificou-se a presença dos picos característicos do mineral caulinita, picos característicos dos minerais do grupo mica, ou seja, o resíduo é constituído, em grande parte por caulinita e mica.

Os valores do teste de Inchamento de Foster com agitação indicaram melhores resultados se comparado ao processo sem agitação, independente do solvente utilizado.

Os resultados obtidos no teste de capacidade de adsorção evidenciam que o resíduo de caulim, apresenta potencial desejado no processo de adsorção sendo, portanto mais uma alternativa para aplicação em processos adsortivos.

As partículas de resíduo proveniente do beneficiamento do caulim foram eficaz na adsorção dos três efluentes testados. Os valores do pH para o resíduo de caulim, sugeriu que o pH do meio no qual obtém-se uma adsorção ótima independente do efluente testado, deve ser em torno de 3,8 a 3,9.

O modelo cinético de pseudosegunda ordem pode descrever a cinética de adsorção dos contaminantes testados sobre o resíduo de caulim.

O modelo de isoterma que mais se ajustou no estudo da adsorção para sistemas testados com o resíduo de caulim, foi a Isoterma de adsorção de Langmuir.

Com base nas análises dos dados obtidos neste trabalho de pesquisa, o resíduo de caulim testado apresenta uma adsorção ótima em todos os efluentes testados, ou seja, apresenta um elevado potencial como adsorvente para a remoção de contaminantes de efluentes industriais aquosos, devido a excelente potencial de remoção.

## REFERÊNCIAS

- ABETRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais. *A importância da infraestrutura de destinação de resíduos sólidos*. São Paulo, Brasil, 2012. Disponível em: <www.abetre.com.br>. Acesso em 27 set. 2014.
- ABIT. Relatório de atividades da Associação Brasileira da Indústria Têxtil. 2014
- AGUIAR, M. R. M. R.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. . *Química Nova*, v. 25, n. 6, 2002.
- AHMADUN. F.R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. *Review of technologies for oil and gas produced water treatment*. *Journal Hazard Materials*, v.170, p. 530–551, 2009.
- AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low.cost adsorbents: A review. **Adv. Colloid Interface Sci.** v.143, p.48–67, 2008.
- AIPEA . Associação Internacional para o Estudo de Argilas, *Clays and Minerals* v.14, p.31, 1966.
- AKAR, T. *et al.* *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v.81, n. 1100, 2006.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v.21, n.3, p.285–294, 2001.
- ALMEIDA, C.A.P.; MACHADO, C.; DEBACHER, N.A. *Prog. Colloid Polym. Sci.* v.128, n. 278, 2004.
- ALTENOR, S.; CARENE.MELANE, B.; GASPARD, S.; Activated Carbons from lignocellulosic waste materials for water treatment: a review. *Int. J. Environ. Technol. Manage*, v.10, p.308–326, 2009.
- ALTHER, G. R. *Removing oil from water with organoclays*. *Filtration Separation*, v.45, p.22.24, 2008.
- ANNADURAI G., JUANG R. S., LEE D. J., *J. Hazardous Mater.* v. 92, n. 263, 2002.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low.cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* v.97 (1–3), p.219–243, 2003.
- BARAÚNA, O. S. *Estudo das Argilas que Recobrem as Camadas de Gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe*. Mestrado em Geociências (Dissertação). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 1991.
- BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria.prima para produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica*, v.58, n.345, 2012.

BASTIAN, E.Y.O. *Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil*. São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.

BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA S. S., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. v. 277, n. 191, 2006.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. *Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências*. *Quím. Nova*, 30, 2007, 651.

BISCEGLIA, K. J.; YUA, J. T.; COELHANB, M.; BOUWERA, E. J.; ROBERTS, A. L. Trace determination of pharmaceuticals and other wastewater-derived micropollutants by solid phase extraction and gas chromatography.mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1217, **2010**, 558.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, p.247.251, 1993.

BROWN, M.A.; DEVITO, S.C. Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* n. 23. 1993. p. 249.324.

BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO C. - Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa qg e amarelo reativo 3R em carvão ativado - engevista, v. 14, n. 2. P. 135-142 – 2012.

CABRAL, E. S. *et al. Impactos ambientais: Uma Abordagem das Atividades de Beneficiamento do Caulim na Região Borborema Seridó na Paraíba*. Centro Científico Conhecer – Enciclopédia Biosfera, Goiânia, v.5, n.8, p.1.14, 2009.

CHEN, P. Y.; LIN, M. L.; ZHENG, Z. *On the Original of the Name Kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas*, Kiangsi, China, *Applied Clay Science*, v.12, p.1 – 25. 1997.

COOPERJUNCO – Cooperativa dos Mineradores do Município de Junco. *O caulim e sua aplicabilidade*. Disponível em < <http://cooperjunco.blogspot.com.br/>>.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. *Tecnologia Química*. 2. ed. v.3. Oxford, 1979.

CRINI G., *Bioresour. Technol.* v.97, n. 1061. 2006.

DA CRUZ, L. H.; HENNING, F.; DOS SANTOS, A. B.; PERALTA.ZAMORA, P. Degradação Fotocatalítica de Sulfametoxazol Trimetoprima e Diclofenaco em Solução Aquosa. *Quím. Nova*, 33, 6, **2010**, 1270.

DA SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Quím. Nova*, 34, 4, 665, 2011.

DELGADO, L. F.; CHARLES, P.; GLUCINA, K.; MORLAY, C. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and Ageparation using activated carbon – A review. *Sci. Total Environ.*, 435.436, **2012**, 509.

DNPM . DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. *Anuário Mineral Brasileiro*. Brasília: DNPM, 2015.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA.ZAMORA. Degradação de Poluentes Emergentes por Processos Fenton e Foto.Fenton. *Quím. Nova*, 35, 7, 1381, 2012.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. *Journal of Cleaner Production*, v.15, p.1302.1315, 2007.

EPA (Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos). National Primary Drinking. 2012.

FAKHUR'L.RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z., Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal Hazard Materials*, v.170, p.530.551, 2009.

FERNANDES, N., ALMEIDA, C. A. P., MENEZES, C. T. B., DEBACHER, N. A., SIERRA M. M. D., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Peat, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 144, No. (1-2), 2007, pp. 412-419.

GILES, C. H.; MACEWAN, T.; NAKHWA, S.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement os specific surface areas of solids. *Chem Soc*, v. 3, p. 3973.3998, 1960.

GHISELLY, G.; JARDIM, W. Interferentes endócrinos no ambiente. *Quím. Nova*, 30, 695, 2007, 695.

GILART, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F.; FONTANALS, N. Determination of pharmaceuticals in wastewaters using solid.phase extraction.liquid chromatographytandem mass spectrometry. *J. Sep. Sci.*, 35, 2012, 875.

GRIM, R. E. *Clay mineralogy* (International Series in the Earth and Planetary Sciences). New York: McGraw.Hill, 1968.

GUARATINI,C.C.I.; ZANONI, M.V.B. *Corantes Têxteis*, Departamento de Química Analítica . Instituto de Química . UNESP . 14800.900 . Araraquara . SP Recebido em 7/10/98; aceito em 31/3/99

GUPTA, V. K., MITTAL, A., JAIN, R., MATHU,R M., SIKARWAR, S., Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials- activated carbon and activated rice husks, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 303, no. 1, pp. 80–86, 2006.



GUPTA, V.K., JAIN, R., VARSHNEY, S. Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk—an agricultural waste. *J Hazard Mater* 142(1–2):443–448, 2007a.

GUPTA, V.K., JAIN, R., VARSHNEY, S., SAINI, V.K.: Removal of re-actofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques. *J. Colloid Interface Sci.* 307, 326–332, 2007b.

HERNÁNDEZ, F.; SANCHO, J. V.; IBÁÑEZ, M.; GUERRERO, C. Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS. *Trends Anal. Chem.*, 26, 6, 2007, 466.

HO, Y.S., MCKAY, G., 1978. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70, 115–124.

HO, Y.S.; MCKAY, G., Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. *Water Air and Soil Pollution*, v.158, n.1, p.77.97, 2004.

HUANG, J.; WANG, X.; JIN, Q.; LIU, Y.; WANG, Y. Removal of phenol from aqueous by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite. *J. Environ. Manage.* v.84 (2), p. 229–236, 2007.

HRUSKA, K.; FRANEK, M. Sulfonamides in the environment. A review and a case report. *Veterinary Medicina*, 57, 2012, 1.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. Adsorption, *Ion Exchange and Catalysis – Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier Science: New York, 2006.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2014. Disponível em <[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)>.

IBRAHIM, S. *et al.* Removal of Emulsified Oil from Oily Wastewater Using Agricultural Waste Barley Straw. *Biochemical Engineering Journal*, n. 49, p.78.83, 2010.

IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. *Produção por minério*: 2012. Disponível em <[http://www.ibram.org.br/150/15001005.asp?ttCD\\_CHAVE=30135](http://www.ibram.org.br/150/15001005.asp?ttCD_CHAVE=30135)>

JARDIM, W. F.; MONTAGNER, C. C.; PESCARA, I. C.; UMBIZEIRO, G. A.; BERGAMASCO, A. M. D.; ELDRIDGE, M. L.; SODRÉ, F. F. An Integrated Approach to Evaluate Emerging Contaminants in Drinking Water. *Sep. Sci. Technol.*, 84, 2012.

JUANG, D.F., YUAN, C.S., HSUEH, S.C.; CHIOU, L.J. Distribution of volatile organic compounds around a polluted river. *Int J Environ Sci Te* 6: 91.104, 2009.

KOUYOUMDJIEV, M.S. *Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon*. Thesis of doctor at the Eindhoven University of technology, December 1992.

LAGERGREN, S., 1898. On the theory of so called adsorption of dissolved substances. *Handlingar* 24, 1–39.

LEAL, P. V. B.; ANJOS, J.P.DOS ; MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita Rosa J. *Biotec. Biodivers.* v. 2, n. 3, pp. 38-42, 2011.

LIMA, M. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; NASCIMENTO, J. W. B. do; LEAL, A. F. Utilização do resíduo de caulim em blocos de vedação. *Revista Escola de Minas*, v.61, p.285. 290, 2008.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E.A.; BERTOLINO, L. C. Caulim, In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. *Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. Rio de Janeiro: CETEM, p.231.262, 2005.

McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1994. 406p

MENDES, C. R.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R. Application of biomass *Saccharomyces cerevisiae* as adsorption agent of dye Direct Orange 2GL and possible interactions mechanisms adsorbate/adsorbent. *Revista Matéria*, v.20, n.4, 898 – 908, 2015.

MENEZES, R. R. *et al.* Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. *Revista Matéria*, v. 12, n. 1, p. 226.236, 2007a.

MENEZES, R. R. *et al.* Análise da co.utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. *Cerâmica*, v. 53, p. 192.199, 2007b.

MENEZES, R.R., OLIVEIRA, M.F., SANTANA, L.N.L., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para produção de corpos múltiplos. *Cerâmica*, v. 53, p. 388.395, 2007c.

MENEZES R. R.; NEVES, G. A.; SOUZA, J.; MELO, W. A.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C. *Atividade pozolânica dos resíduos do beneficiamento do caulim para uso em argamassas para alvenaria*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.13, n.6, p.795–801, 2009.

MIÈGE, C.; CHOUBERT, J. M.; RIBEIRO, L.; EUSÈBE, M.; COQUERY, M. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants .Conception of a database and first results. *Environ. Pollut.*, 157, 1721, 2009.

MOHANTY ,K., J.T. NAIDU, B.C. MEIKAP, M.N. Biswas, *Ind. Eng. Chem. Res.* v.45, n. 5165, 2006.

MONTAGNER, C. C. R. Contaminantes Emergentes em Água Tratada e seus Mananciais:sazonalidade remoção e atividade estrogênica. *Tese* (Doutorado em Ciências), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011, 203f.

MONTAGNER, C.C. & JARDIM, W.F. (2011) Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *Journal of the Brazilian Chemical Society* v. 22, p. 1452-1462.

MORAES, J. E. F.; QUINA, F. H.; NASCIMENTO, C. A. O.; SILVA, D. N.; FILHO, O. C. Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo.Fenton Process. *Environmental Science & Technology*, 38, p. 1183.1187, 2004.

NÓBREGA, K. C.; WANDERLEY, A. S. D. ; LEITE, A. M. D. ; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. de. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* - ISSN 1809- 8797 - v.6.2, 2011.

OLIVEIRA, G. C.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. Performance of natural sodium Clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water. *Brasilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 6, p. 171.183, 2012.

OLIVEIRA S. P.; SILVA W. L. L.; VIANA R. R. Evaluation of the capacity of adsorption of methylene blue die in aqueous solutions in natural kaolinite and intercalated with potassium acetate. *Cerâmica*. v. 59, 2013, p. 338.344.

OLIVEIRA, G. C.; *Desenvolvimento De Argamassas Colantes Utilizando Resíduo De Caulim*. Tese De Doutorado em Engenharia Química . UFCG, 2016.

OWOYOKUN, T.O. Biosorption of methylene blue dye aqueous solutions on *Delonix regia* (Flamboyant tree) pod biosorbent. *The Pacific Journal of Science and Technology*. n.10, 2009.

PENG, X.Z.; ZHANG, K.; TANG, C.M.; HUANG, Q.X.; YU, Y.Y.; CUI, J.L. Distribution pattern, behavior, and fate of antibacterials in urban aquatic environments in South China. *J. Environ. Monit.*, 13, **2011**, 446.

PETROVIĆ, M.; HERNANDO, M. D.; DÍAZ.CRUIZ, M. S.; BARCELÓ, D. Liquid Chromatography.tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in Environmental samples: a review. *J. Chromatogr. A*, 1067, 2005.

PNUD – Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Relatório do Desenvolvimento Humano, 2015.

PNSB . Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Plano Nacional de Saneamento Básico – PNSB . 2013. Ministério das Cidades. 173p. 2013.

PREETHI, S. *et al.* IND. ENG. CHEM. RES. v. 45, N. 7627, 2006.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated

sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.*, 43, 2009, 831.

RIDA, K.; BOURAOUI, S.; HADNINE, S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science* 83–84; 99-105, 2013.

RODRIGUEZ.MOZAZ, S.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography–mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water. *J. Chromatogr. A*, 1152, 2, 97, 2007.

ROYER, B. *Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como bioissorvente*. Mestrado em Química (Dissertação). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

ROMERO.LOPEZ, J.; LOPEZ.RODAS, V.; COSTAS, E. *Estimating the capability of microalgae to physiological acclimatization and genetic adaptation to petroleum and diesel oil contamination*. *Aquatic Toxicology*, v.124, p.227–237, 2012.

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

SANTOS, P. S.; SANTOS, H.L.S. *Estudos sobre a composição mineralógica de caulins primários e secundários do Brasil*, *Cerâmica*, V. 15, (n. 57 e 58), p.21.44, 1959.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H.L.S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2. ed. v. 1.3. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.

SEDLAK, D.; PINKSTON, K. E. Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment, *Water Res.*, 120, 56, 2008.

SCHRIKS, M.; HERINGA, M. B.; VAN DER KOOI, M. M. E.; VOOGT, P.; VAN WEZEL, A.P. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res.*, 44, 461, 2010.

SILVA, A. C., VIDAL, M., PEREIRA, M. G. *Impactos ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim*. REM . *Revista Escola de Minas*, v. 54, n. 2, p. 133.136, 2001.

SILVA, G. L. *Redução de Corantes em Fluentes de processo de tingimento de Lavanderias Industriais por Adsorção em Argilas*. Doutorado em Engenharia Química (Tese). Universidade Estadual de Campinas, 2005.

SILVA, M.A. ; PAES JR, H.R. ; HOLANDA, J.N.F ; Efeito da adição do resíduo de rocha ornamental nas propriedades e microestrutura de porcelana elétrica aluminosa. *Revista Matéria*, v. 17, n. 4, pp. 1119 – 1127, 2012.

SIRTORI, C.; AGÜERA, A.; GERNJAK, W.; MALATO, S. Effect of water.matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways. *Water Res.*, 44, 9, 2735, 2010.

SOUSA, J. B. M.; MEYER, M. F.; NUNES FILHO, E.; RIBEIRO NETO, D. V. *Análise de Porosidade Aparente na Fabricação de Porcelanato Utilizando Resíduos de Caulim e Granito Sinterizados a Temperatura de 1250°C. Anais do XI Congresso Nacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas, Minas Gerais, 2015 .*

SOUZA, P. F.; SANTOS, E. G. Estudo da Remoção de Óleos e Graxas em Efluentes de Petróleo Utilizando Bagaço de Cana 2007.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage.To.Tap Issue. *Water Air Soil Pollut.*, 206, 2010, 57.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers. *Water Res.*, 32, 11, 1998, 3245.

TERNES, T. A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H. J.; HAIST.GULDE, B.; PREUSS, G.; WILME, U.; ZULEI.SEIBERT, N. *Environ. Sci. Technol.* v.36 (17). p.3855–3863, 2002.

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia do petróleo. 2a ed. PETROBRAS. Rio de Janeiro, 2004.

VIANNA, M. M. G. R.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; VALENZUELA.DÍAZ, F. R. Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD.Rom), São Paulo.SP, 1860 – 1871, 2002.

VOSEN, C.A. *Nanocompósitos de ABS/PA e Argilas Organofílicas*. Mestrado em Engenharia (Dissertação). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2009.

WANG, B.; WU, T.; LI, Y.; SUN, D.; YANG, M.; GAO, Y.; LU, F.; LI, X. *The effects of oil displacement agents on the stability of water produced from ASP (alkaline/surfactant/polymer) flooding*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects*, v.379, p.121–126, 2011.

YESILADA O.; ASMA D.; CING S. Decolorization of textile dyes by fungal pellets. *Process Biochemistry*. n. 38, 2003, p. 933.938.

YOUNG.CHUL L., EUN J. K., DONG A. K., JI.WON Y. Water.soluble organobuilding blocks of aminoclay as a soil.flushing agent for heavy metal contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2011.

ZHOU, Q.; XI, Y.; HE, H.; FROST, R. *Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed p.nitrophenol on HDTMA organoclaysimplications for the removal of organic pollutants from water*. *Spectrochimica Acta Part.* v.69, p.835–841, 2008.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti.inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and nonconventional processes. *J. Hazard. Mater.*, 187, 24, 2011.