

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
*Câmpus de Rio Claro*

RICHARD CLAYTON TOMASELLA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE COMPOSTOS NATURAIS  
(ARGILA, TURFA E CARVÃO) NA REMOÇÃO DO CHUMBO (Pb)  
E DA TOXICIDADE DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Marcelo Loureiro Garcia

Co-orientador: Edson Gomes de Oliveira (in memoriam)

Rio Claro - SP  
2013

RICHARD CLAYTON TOMASELLA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE COMPOSTOS NATURAIS  
(ARGILA, TURFA E CARVÃO) NA REMOÇÃO DO CHUMBO (Pb)  
E DA TOXICIDADE DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

---

Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia

---

Profa. Dra. Dejanira de Franceschi de Angelis

---

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro (SP), 20 de setembro de 2013

À Deus e a minha família, os maiores responsáveis pela realização deste sonho, por tudo o que representam, pelo amor, carinho, dedicação, incentivo e apoio oferecidos em todos os momentos desta caminhada.

## **Agradecimentos**

À Deus, pela saúde, força e sabedoria que tem me concedido; e por estar sempre presente ao meu lado me auxiliando e me guiando a tomar as decisões corretas.

Aos meus pais Sergio e Leonice por serem exemplos de determinação, luta, trabalho, dedicação e honestidade, além de confiarem sempre em meu potencial.

Aos meus irmãos Sergio e Peterson que sempre estiveram comigo nas horas de dificuldade, me auxiliando com palavras sábias a tomadas de decisões corretas.

À minha namorada Bárbara por acreditar e me apoiar no trabalho realizado, além de conviver ao meu lado durante esses anos de estudo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia que me apoiou e confiou em meu potencial para desenvolver esse projeto, me auxiliando e ajudando, mediante sua experiência e dedicação, a resolver os problemas que surgiram durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Edson Gomes de Oliveira (in memoriam) pela atenção e a ajuda na elaboração do projeto, além da amizade estabelecida.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dejanira de Franceschi de Angelis por também fazer parte das orientações nesse trabalho, além da imensa sabedoria e paciência que teve para me auxiliar na pesquisa e em minha formação acadêmica e pessoal (um exemplo de pessoa a ser seguido por todos).

Ao Professor Dr. Daniel Marcos Bonotto por integrar a banca examinadora da dissertação de mestrado, contribuindo com sua experiência para que o trabalho fosse corrigido e finalizado com perfeição.

Ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE), ao Instituto de Biociências (IB) e ao Departamento de Bioquímica e Microbiologia Aplicada, pela infraestrutura oferecida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) agência financiadora do projeto para a realização da pesquisa.

À Fundação para o Desenvolvimento da Unesp (FUNDUNESP) pelo suporte em laboratórios e análises.

As pessoas dos laboratórios que ajudaram-me, deram suporte no desenvolvimento da pesquisa, em especial ao Alan (Geologia Aplicada - Geotécnica) na preparação das amostras; a Mirtes (LEBAC), a Milena Boniolo e a Daniela Mortari (UNESP/USP) nas análises físico-químicas e suporte; e ao Zito e a Mariane (Bioquímica e Microbiologia Aplicada - Toxicidade) no auxílio com as análises toxicológicas.

Aos funcionários e colegas da instituição que contribuíram positivamente, estando ao meu lado durante a pós-graduação.

"Bem-aventurado o homem que acha sabedoria,  
e o homem que adquire conhecimento"

*Provérbios, c.3 - v.13*

"Deus não escolhe os capacitados, mas  
capacita os escolhidos"

## RESUMO

Nas últimas décadas, a elevada quantidade de efluentes descartados nos corpos hídricos, devido ao aumento das atividades industriais, tem contribuído para o agravamento de problemas ambientais, principalmente, em relação à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Com isso, o mercado busca a cada dia novas técnicas e métodos mais eficientes e econômicos para a diminuição e eliminação de substâncias potencialmente tóxicas provindas de diversos processos industriais. Sendo assim, tratamentos com materiais adsorventes, entre eles, os argilominerais, as turfas orgânicas e os carvões estão sendo utilizados como forma de tratamentos alternativos para substituir ou complementar tratamentos convencionais existentes. Juntamente a esses métodos, a utilização de testes biológicos para avaliar e quantificar a toxicidade aguda (*Daphnia similis*) ou crônica (*Ceriodaphnia dubia*) auxilia no monitoramento dos rejeitos industriais avaliando a eficiência desses sistemas alternativos de tratamento de efluentes. A partir disto, o presente trabalho objetivou promover a redução da concentração do metal pesado chumbo ( $Pb^{2+}$ ) e da toxicidade de um efluente industrial utilizando o potencial de compostos naturais (argilominerais e turfa) e do carvão ativado como adsorventes em ensaios de batelada. Para esses ensaios utilizou-se 1g de cada composto para cada 100 mL de efluente contendo 1,67 mg ( $Pb^{2+}$ )/L, os quais foram avaliados em diferentes tempos de contato a temperatura constante de 25 °C. No experimento após 15 minutos, o carvão ativado removeu 99,4% do  $Pb^{2+}$  contido no efluente, enquanto que para os demais compostos a remoção do  $Pb^{2+}$  ocorreu progressivamente até o tempo avaliado de 24 hs, obtendo neste período uma remoção de 88,0% para argila VP, 73,6% para a argila A e 63,5% para a turfa. Além da remoção do chumbo, a toxicidade aguda e a crônica também foram avaliadas. Após tratamento, a toxicidade aguda diminuiu 100% quando utilizado o carvão ativado e diminuição maior que 50% quando utilizou-se compostos naturais. Para a crônica, não observou-se efeito tóxico significativo após o tratamento com o carvão ativado e com argila VP. Assim, a utilização de compostos naturais em comparação ao carvão ativado, também permitiu a remoção do  $Pb^{2+}$  contido no efluente industrial, além da diminuição da toxicidade após o tratamento do efluente. Portanto, sugere-se que, a utilização da metodologia aplicada nesse trabalho para os compostos avaliados permite uma nova alternativa de tratamento e gerenciamento para efluentes industriais, após tratamentos convencionais.

**Palavras-chave:** Compostos naturais. Efluente. Toxicidade. Remoção.

## ABSTRACT

Over the few decades, the high amount of effluents discharged in water bodies due to the increase of industrial activities, has contributed to the worsening of environmental problems, especially, in relation to the preservation of surface and groundwater. Thus, every day, the market demands new cheaper and more efficient techniques and methods for the reduction and elimination of potentially toxic substances emanating from industrial processes. Thus, treatment with adsorptive materials, among them, mineral clay, organic peat and activated charcoal are being conducted as alternative treatment forms in order to replace or supplement conventional treatments. Along with these methods, the use of biological tests to evaluate and quantify the acute (*Daphnia similis*) or chronic (*Ceriodaphnia dubia*) toxicity, assist in the monitoring of industrial wastes, evaluating of the effectiveness of these alternative systems of wastewater treatment. From this, the present study aimed to promote a decrease of the heavy metal lead ( $Pb^{2+}$ ) concentration and the toxicity of an industrial effluent using the potential of natural compounds (clay and peat) and activated charcoal as adsorbents in batch tests. For these tests 1g (compound) per 100 ml (effluent) containing 1.67 mg ( $Pb^{2+}$ )/L were used, and were assessed at different contact times at a constant temperature (25°C). After 15 minutes, the activated charcoal removed 99.4% of  $Pb^{2+}$  contained in the effluent, while for the other compounds the removal of  $Pb^{2+}$  happened progressively until the estimated time of 24 hours, obtaining in this period a removal of 88.0% for PV clay, 73.6% for A clay and 63.5% for peat. In addition to the removal of lead, the acute and chronic toxicity was also evaluated. After treatment, 100% of acute toxicity was decreased when using activated charcoal and a reduction greater than 50% when used with natural compounds. For chronic, no significant toxic effect were observed after treatment with activated charcoal and clay VP. Thus, the use of natural compounds in comparison to the activated charcoal has also allowed the removal of  $Pb^{2+}$  in the effluent, besides the decrease of the toxicity of the effluent after treatment. Therefore, it is suggested that the use of the methodology used in this study for the compounds evaluated allows for new alternative for treatment and industrial effluent management, done after conventional treatments.

**Keywords:** Natural compounds. Efluente. Toxicity. Removal.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1:</b> Capacidade de assimilação do ambiente .....                                    | 20 |
| <b>Figura 2:</b> Isotermas de adsorção modelo BET .....   | 32 |
| <b>Figura 3:</b> Unidade estrutural das caulinitas .....  | 36 |
| <b>Figura 4:</b> Unidade estrutural da montmorilonita.....                                      | 36 |
| <b>Figura 5:</b> Unidade estrutural da illita.....  | 37 |
| <b>Figura 6:</b> Estrutura hipotética do ácido húmico .....                                     | 40 |
| <b>Figura 7:</b> Modelo estrutural do ácido fúlvico .....                                       | 40 |
| <b>Figura 8:</b> Diferença entre o carvão comum e um carvão ativado.....                        | 41 |
| <b>Figura 9:</b> Representação de possíveis grupos funcionais na superfície do carvão ativado . | 42 |
| <b>Figura 10:</b> <i>Daphnia similis</i> (Crustacea:Cladocera) .....                            | 46 |
| <b>Figura 11:</b> <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> .....                                  | 47 |
| <b>Figura 12:</b> <i>Ceriodaphnia dubia</i> (Crustacea:Cladocera) .....                         | 47 |
| <b>Figura 13:</b> Localização da área de estudo da argila VP na Bacia de Taubaté.....           | 51 |
| <b>Figura 14:</b> Localização da área de estudo da argila A na Bacia do rio Corumbataí.....     | 53 |
| <b>Figura 15:</b> Frente da lavra da Mina Tutte em afloramento da Formação Corumbataí.....      | 53 |
| <b>Figura 16:</b> Localização da área de estudo da turfa na Bacia do rio Mogi-Guaçu.....        | 55 |
| <b>Figura 17:</b> Etapas do projeto.....  | 56 |
| <b>Figura 18:</b> Difração raio-x.....  | 59 |
| <b>Figura 19:</b> Porosímetro de nitrogênio.....  | 60 |
| <b>Figura 20:</b> Agitação em shaker .....  | 62 |
| <b>Figura 21:</b> ICP-OES .....   | 63 |
| <b>Figura 22:</b> pH e oxigênio dissolvido (OD).....  | 63 |
| <b>Figura 23:</b> Turbidez.....   | 63 |
| <b>Figura 24:</b> Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> .....                    | 65 |
| <b>Figura 25:</b> Teste de toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i> .....               | 66 |
| <b>Figura 26:</b> Difração raio-x para a argila A.....  | 67 |
| <b>Figura 27:</b> Difração raio-x para a argila VP .....  | 68 |
| <b>Figura 28:</b> Concentração de chumbo (mg/L) do efluente industrial por tempo de contato ... | 72 |
| <b>Figura 29:</b> Remoção (%) de chumbo (mg/L) do efluente industrial por tempo de contato....  | 73 |
| <b>Figura 30:</b> Concentração de chumbo (mg/L) do efluente sintético por tempo de contato .... | 74 |
| <b>Figura 31:</b> Remoção (%) de chumbo (mg/L) do efluente sintético por tempo de contato ..... | 75 |
| <b>Figura 32:</b> Quantificação da turbidez do efluente após tratamento.....                    | 78 |
| <b>Figura 33:</b> Quantificação do pH do efluente após tratamento.....                          | 78 |
| <b>Figura 34:</b> Quantificação da condutividade do efluente após tratamento .....              | 78 |
| <b>Figura 35:</b> Quantificação do OD do efluente após tratamento .....                         | 78 |

## LISTA DE QUADROS, GRÁFICOS E EQUAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| <b>Quadro 1:</b> Sequência da preparação das amostras de argila (A) e (VP) .....  | 58 |
| <b>Quadro 2:</b> Representação gráfica dos parâmetros da estrutura porosa do carvão, turfa, argila A e argila VP obtidos pela técnica de porosimetria de adsorção de nitrogênio ..... | 93 |
| <b>Equação 1</b> .....  | 30 |
| <b>Equação 2</b> .....  | 30 |
| <b>Equação 3</b> .....  | 31 |
| <b>Equação 4</b> .....  | 31 |
| <b>Equação 5</b> .....  | 31 |
| <b>Equação 6</b> .....  | 31 |
| <b>Equação 7</b> .....  | 32 |
| <b>Equação 8</b> .....  | 33 |
| <b>Equação 9</b> .....  | 65 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1:</b> Sintomas e sinais mais frequentemente associados à intoxicação por chumbo segundo a gravidade da intoxicação .....                          | 22 |
| <b>Tabela 2:</b> Padrões (mg/L) de lançamento de efluentes e potabilidade.....   | 23 |
| <b>Tabela 3:</b> Comparação das Resoluções SMA 03/2000 e CONAMA 430/2011 referente a toxicidade permissível do efluente no corpo receptor.....               | 25 |
| <b>Tabela 4:</b> Classificação das isotermas de adsorção .....   | 29 |
| <b>Tabela 5:</b> Classificação comercial da argila e suas características.....   | 34 |
| <b>Tabela 6:</b> Classificação dos argilominerais.....   | 38 |
| <b>Tabela 7:</b> Capacidade de troca catiônica (método de saturação com o cátion amônio) e área específica (método BET) de alguns argilominerais .....       | 38 |
| <b>Tabela 8:</b> Classificação dos poros.....  | 41 |
| <b>Tabela 9:</b> Indicação para utilização de ensaios de toxicidade .....  | 43 |
| <b>Tabela 10:</b> Comparação entre os métodos de ensaio mais usuais na avaliação toxicológica de efluentes industrias .....                                  | 44 |
| <b>Tabela 11:</b> Parâmetros da estrutura porosa do carvão, turfa, argila A e argila VP obtidos pela técnica de porosimetria de adsorção de nitrogênio ..... | 70 |
| <b>Tabela 12:</b> Concentração residual do chumbo (mg/L) do efluente industrial mediante o tempo de contato .....  | 71 |
| <b>Tabela 13:</b> Remoção percentual do chumbo (mg/L) do efluente industrial mediante tempo de contato.....  | 72 |
| <b>Tabela 14:</b> Concentração residual do chumbo (mg/L) do efluente sintético mediante o tempo de contato.....  | 74 |
| <b>Tabela 15:</b> Remoção percentual do chumbo (mg/L) do efluente sintético mediante tempo de contato.....   | 75 |
| <b>Tabela 16:</b> Análise da turbidez, pH, condutividade e OD do efluente após o tratamento com os compostos.....  | 77 |
| <b>Tabela 17:</b> Remoção e avaliação de toxicidade aguda utilizando <i>Daphnia similis</i> .....  | 80 |
| <b>Tabela 18:</b> Remoção e avaliação de toxicidade crônica utilizando <i>Ceriodaphnia dubia</i> .....   | 82 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                         |  |
|-------------------------|--|
| <b>ABNT</b>             | Associação Brasileira de Normas Técnicas   |
| <b>ADN</b>              | Accelerated Surface Area   |
| <b>ANVISA</b>           | Agência Nacional de Vigilância Sanitária   |
| <b>BET</b>              | Brunauer, Emmett e Teller  |
| <b>BJH</b>              | Barret, Joyner e Halenda   |
| <b>CAPES</b>            | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior  |
| <b>CBH</b>              | Comitê de Bacias Hidrográficas   |
| <b>CEA</b>              | Centro de Estudos Ambientais   |
| <b>CECR</b>             | Concentração do Efluente no Corpo Receptor   |
| <b>CENO</b>             | Concentração de Efeito Não-Observado   |
| <b>CEO</b>              | Concentração de Efeito Observado   |
| <b>CE(50)</b>           | Concentração do efluente que causa efeito agudo (imobilidade) a 50 dos organismos aquáticos em determinado período de exposição, em %. |
| <b>CL(50)</b>           | Concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade) a 50 dos organismos aquáticos em determinado período de exposição, em %.  |
| <b>CETESB</b>           | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo   |
| <b>CETIND</b>           | Centro de Tecnologia Pedro Ribeiro   |
| <b>CONAMA</b>           | Conselho Nacional do Meio Ambiente   |
| <b>CTC</b>              | Capacidade de Troca Catiônica  |
| <b>DBO</b>              | Demanda Bioquímica de Oxigênio   |
| <b>DER</b>              | Diluição do Efluente no Corpo Receptor, em %   |
| <b>DPM</b>              | Departamento de Petrologia e Metalogenia   |
| <b>ETE</b>              | Estação de Tratamento de Efluente  |
| <b>FT</b>               | Fator de Toxicidade  |
| <b>FUNDUNESP</b>        | Fundação para o Desenvolvimento da Unesp   |
| <b>GA</b>               | Geologia Aplicada  |
| <b>IBGE</b>             | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  |
| <b>ICP-OES</b>          | Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Argônio Indutivo  |
| <b>IPT</b>              | Instituto de Pesquisa Tecnológica  |
| <b>IUPAC</b>            | International Union of Pure and Applied Chemistry  |
| <b>NT</b>               | Não Tóxico   |
| <b>OD</b>               | Oxigênio Dissolvido  |
| <b>PETROBRÁS</b>        | Petróleo Brasileiro  |
| <b>PSA</b>              | Plano de Segurança da Água   |
| <b>Q<sub>E</sub></b>    | Vazão média do efluente, em m <sup>3</sup> por dia   |
| <b>Q<sub>7,10</sub></b> | Vazão mínima anual do rio, média de sete dias consecutivos, com  |

|                     |  |
|---------------------|--|
|                     | probabilidade de dez anos de retorno                         |
| <b>REPLAN</b>       | Refinaria do Planalto Paulista - Paulínia/SP                 |
| <b>RPM</b>          | Rotações Por Minuto  |
| <b>SMA</b>          | Secretaria do Meio Ambiente                                  |
| <b>UNESP</b>        | Universidade Estadual Paulista                               |
| <b>UNT</b>          | Unidade Nefelométrica de Turbidez                            |
| <b>USEPA</b>        | United States Environmental Protection Agency                |
| <b>USP</b>          | Universidade de São Paulo                                    |
| <b>UT, UTa, UTc</b> | Unidade Tóxica, Unidade Tóxica aguda, Unidade Tóxica crônica |

# SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | 15 |
| <b>2. OBJETIVO</b> .....   | 18 |
| 2.1. Objetivos Específicos .....   | 18 |
| <b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....  | 19 |
| 3.1. Tratamento de Efluentes Industriais .....   | 19 |
| 3.1.1. Chumbo e seus efeitos tóxicos.....  | 20 |
| 3.2. Legislação.....   | 22 |
| 3.3. Sistemas de Adsorção .....  | 26 |
| 3.3.1. Isotermas de equilíbrio .....   | 27 |
| 3.3.2. Obtenção da isoterma de adsorção em banho finito .....                                    | 33 |
| 3.4. Argilas e suas Características.....   | 33 |
| 3.5. Turfas e suas Características .....   | 39 |
| 3.6. Carvão Ativado e suas Características .....   | 41 |
| 3.7. Bioensaios Toxicológicos .....  | 42 |
| 3.7.1. Bioensaio da toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> .....                            | 46 |
| 3.7.2. Bioensaio da toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia sp</i> .....                          | 47 |
| 3.8. Trabalhos Anteriores .....  | 49 |
| <b>4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</b> .....   | 51 |
| 4.1. Argila do Vale do Paraíba (VP) .....  | 51 |
| 4.2. Argila de Rio Claro / Ajapí (A).....  | 52 |
| 4.3. Turfa da Região de Conchal - Rio Mogi-Guaçu .....   | 54 |
| 4.4. Efluente Industrial e Sintético e suas Características .....                                | 55 |
| <b>5. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....   | 56 |
| 5.1. Etapas do Projeto .....   | 56 |
| 5.2. Coleta de Materiais.....  | 57 |
| 5.3. Preparação das Amostras (Moagem, Secagem, Peneiramento, Difração Raio-x e Porosidade) ..... | 57 |
| 5.3.1. Moagem, secagem, peneiramento .....   | 57 |
| 5.3.2. Difração raio-x.....  | 58 |
| 5.3.3. Porosidade .....  | 59 |
| 5.4. Sistema em Banho Finito.....  | 61 |
| 5.5. Análise Físico-Química .....  | 62 |
| 5.6. Ensaios Biológicos (Toxicidade).....  | 63 |

|  |           |
|--|-----------|
| 5.6.1. Análise da toxicidade utilizando bioensaios com <i>Daphnia similis</i> e <i>Ceriodaphnia dubia</i> .....                | 63        |
| 5.6.1.1. Micro-crustáceo <i>Daphnia similis</i> .....  | 64        |
| 5.6.1.2. Micro-crustáceo <i>Ceriodaphnia dubia</i> .....   | 65        |
| <b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>   | <b>67</b> |
| <b>6.1. Análises de Difração Raio-x (Mineralogia) e Porosidade das Amostras de Argila A e VP, Turfa e Carvão Ativado .....</b> | <b>67</b> |
| 6.1.1. Difração raio-x.....  | 67        |
| 6.1.2. Porosidade .....  | 69        |
| 6.2. Análises Físico-Químicas (Pb <sup>2+</sup> , Turbidez, pH, Condutividade e OD).....                                       | 71        |
| 6.3. Análise Biológica (Toxicidade).....   | 80        |
| 6.3.1. Toxicidade aguda.....   | 80        |
| 6.3.2. Toxicidade crônica .....  | 81        |
| <b>7. CONCLUSÕES .....</b>   | <b>83</b> |
| <b>8. RECOMENDAÇÕES .....</b>  | <b>84</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>85</b> |
| <b>APÊNDICE.....</b>   | <b>93</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a elevada quantidade de efluentes descartados nos corpos hídricos devido ao aumento das atividades industriais, contribuem para o agravamento de problemas ambientais, principalmente, em relação à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Esses efluentes, na maioria das vezes, contêm metais pesados em suas composições e, quando lançados ao meio ambiente sem tratamento adequado, podem contaminar e poluir toda a estrutura e a dinâmica de um ecossistema. Esse processo pode afetar diretamente a biodiversidade dos seres vivos que nele pertence, podendo causar sérios problemas e comprometendo a integridade fisiológica.

Atividades industriais que estão diretamente ligadas a utilização de metais potencialmente tóxicos em seus processos fabris podem ocasionar sérios problemas ambientais. Dependendo da forma físico-química como esses metais apresentam-se no efluente, podem estar biodisponíveis aos seres vivos e ao meio em que se encontram, proporcionando uma determinada toxicidade nas águas residuárias. Dentre os metais pesados potencialmente tóxicos, o chumbo é um dos mais preocupantes devido a sua toxicidade e larga utilização, sendo que a contaminação por este elemento tem sido objeto de várias pesquisas (BUENO; CARVALHO, 2007).

Quando ocorre contaminação no ambiente envolvendo íons metálicos, o tratamento convencional é realizado por processos físico-químicos como precipitação química, sedimentação e filtração. No entanto, esses tratamentos convencionais são inadequados para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo íons metálicos potencialmente tóxicos em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (NERBITT; DAVIS, 1994).

Tendo em vista esse problema, alternativas estão sendo utilizadas para mitigar esses poluentes e contaminantes ambientais com a finalidade em melhorar os processos finais de tratamento de efluentes, dentre elas, os tratamentos adicionais chamados de "polimento", que são necessários para enquadrar os efluentes à conformidade da legislação ambiental vigente dos países, uma vez que,



estas legislações estão cada vez mais exigentes e criteriosas quanto aos parâmetros físicos, químicos e biológicos referente ao descarte de efluentes industriais (PSA, 2012).

Dentre os tratamentos para remediação dos efluentes contaminados, pode-se citar a utilização das resinas sintéticas de troca catiônica. No entanto, devido o elevado custo destes produtos, pesquisas envolvendo outros materiais de custos mais convenientes, amplamente disponíveis na natureza e utilizados praticamente sem processamento, estão sendo realizadas como forma de tratamentos alternativos para substituir ou complementar tratamentos convencionais já existentes (BUENO, 2007 apud PETRONI, 2000). Nesse contexto, muitos materiais naturais estão sendo testados como alternativas viáveis para o tratamento adequado dos efluentes gerados na produção industrial, entre eles, os argilominerais, turfas orgânicas e carvões ativados (HAGER, 1976; D'AVILA et al.,1992; AGUIAR, 2002; FENG et al., 2004; PETRONI, 2004; CHEN; WU, 2004; BUENO; CARVALHO, 2007).

A partir dos anos 70, com os estudos mais avançados das propriedades dos argilominerais, as zeólitas artificiais começam a ser substituídas por argilas que funcionam como catalisadores naturais (LUNA; SHUCHARDT, 1999). Devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização, a aplicação dessas argilas com propriedades adsorventes está sendo difundida. Além disso, as propriedades adsorptivas atuam como barreiras geoquímicas proporcionando elevado potencial de remoção de metais pesados e substâncias tóxicas nos efluentes (ANDRADE, 1997; AGUIAR, 2002; MOREIRA, 2004; SILVA, 2005; BLUMER; OLIVEIRA, 2008).

Em relação as turfas, sempre tiveram como foco as aplicações energéticas, principalmente, nos períodos entre as décadas de 70 e 80 devido à crise do petróleo. Nos últimos vinte anos no Canadá, Estados Unidos e em alguns países da Europa, a turfa vem sendo estudada como alternativa tecnológica de adsorvente natural de baixo custo, aplicada ao tratamento e descontaminação de efluentes contaminados por metais pesados e outras substâncias tóxicas. No Brasil, novos estudos envolvendo as turfas têm sido priorizados em outras aplicações tecnológicas, entre elas no uso agrícola e ambiental (D'AVILA et al.,1992; COUILLARD, 1994; PETRONI, 2004).

Por outro lado, o carvão ativado, além de ser aplicado na purificação de águas residuais, é frequentemente utilizado na remoção de íons metálicos devido a sua grande área superficial e sua afinidade por compostos que contaminam e poluem o meio ambiente, tais como agrotóxicos, cianotoxinas, corantes orgânicos, além dos metais pesados, entre eles, o chumbo (HAGER, 1976; CHEN; WU, 2004; YOUSSEF et al., 2003). Esse processo de remoção de composto inorgânico e material orgânico com carvão ativado vem ocorrendo basicamente em indústria metalúrgica, alimentícia, química analítica e de tratamento de água e efluentes (ODA; NAKAGAWA, 2003; LIMA et al., 2006 e BUENO; CARVALHO, 2007).

Juntamente aos estudos de métodos alternativos para diminuir ou remover substâncias potencialmente tóxicas dos efluentes industriais, a utilização de métodos biológicos ajudam e auxiliam como parâmetros que forneçam dados relacionados a presença de toxicidade nos efluentes com perigo potencial para o meio ambiente e todo ser vivo, entre eles, o homem. Além disso, testes ecotoxicológicos são utilizados com a finalidade em determinar a toxicidade aguda ou crônica por meio da utilização de micro-crustáceos (CETESB, 1987; WIECZOREK, 2003; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006; RUBINGER, 2009). Esses testes são constantemente utilizados por agências ambientais no monitoramento dos rejeitos industriais para avaliar a eficiência de sistemas de tratamento de efluentes.

Devido a esses motivos, estudos relacionados à eficácia dos tratamentos de baixo custo na remoção de contaminantes, e conseqüentemente, a diminuição ou a eliminação da toxicidade é um desafio a ser superado antes que os efluentes sejam lançados ao meio ambiente.

## **2. OBJETIVO**

O trabalho realizado teve como objetivo remover/diminuir o metal pesado chumbo (Pb) e a toxicidade de um efluente industrial de processamento de óxido de chumbo, utilizando compostos naturais (argila de Ajapí (A), argila do Vale do Paraíba (VP) e turfa orgânica), comparados, ao carvão ativado comercial.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- 1- Comparar a eficiência entre os compostos naturais e o carvão ativado, quanto à remoção da forma iônica solúvel do metal pesado chumbo ( $Pb^{2+}$ );
- 2- Verificar mediante a utilização de bioensaios, a remoção da toxicidade do efluente industrial após o tratamento com os compostos naturais e o carvão ativado;
- 3- Verificar se, logo após o tratamento com compostos naturais e o carvão ativado, as condições químicas, físicas e biológicas do efluente, caso apresentem alguma toxicidade, estão adequadas aos parâmetros de lançamento do efluente industrial ao corpo hídrico receptor.

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

Neste capítulo, abordou-se assuntos referentes ao tratamento de efluentes industriais, parâmetros físico-químicos, legislações ambientais, sistemas de adsorção, caracterização dos compostos naturais (argilas, turfa e carvão), bioensaios ecotoxicológicos, caracterização das áreas de estudo, método de avaliação de contaminantes e trabalhos anteriores.

#### **3.1. Tratamento de Efluentes Industriais**

Os efluentes industriais frequentemente apresentam composição complexa. Suas características físicas, químicas e biológicas variam de acordo com a tipologia industrial, ou seja, o processo operacional adotado na indústria, a matéria prima utilizada na fabricação de produtos, a adoção de sistemas de gerenciamento, a implantação de sistemas de tratamento de efluentes e programas para a diminuição de resíduos e emissões. Estes fatores permitem que o efluente industrial possa apresentar-se como um líquido homogêneo ou com sólidos em suspensão, ou ainda com ou sem coloração, de natureza orgânica ou inorgânica, de temperatura elevada ou baixa, de caráter ácido ou básico.

As características mais comuns para identificar um efluente industrial são as físicas (sólidos, temperatura, turbidez, etc.), químicas (acidez, alcalinidade, dureza, presença de metais, potencial hidrogeniônico, matéria orgânica, etc.) e biológicas (presença de micro-organismo como bactérias, protozoários, toxicidade, vírus, etc.).

Os métodos tradicionais comumente utilizados para tratamento de efluentes industriais normalmente incluem coagulação, flotação, precipitação, sedimentação, filtração, técnicas eletroquímicas, processos por membranas, processos biológicos, troca iônica, reações químicas e adsorção (GOEL et al., 2005).

Quando há elevada concentração de metais no efluente, geralmente o processo de precipitação química, por meio da formação de hidróxidos, é adequado e econômico. Por outro lado, quando esses metais estão em baixa concentração, a sua remoção pode ser realizada utilizando resinas de troca iônica ou outros materiais adsorventes (VILENSKY et al., 2002).

Tratamentos complementares com materiais adsorventes podem ser necessários antes do descarte do efluente. Essa metodologia é geralmente utilizada como parte de um processo em uma cadeia de tratamento e não como um processo autônomo. Devido a capacidade desses materiais adsorventes sofrerem saturação com a sobrecarga de grandes concentrações de compostos orgânicos, inorgânicos, etc., recomenda-se a sua utilização apenas como um sistema de polimento do efluente previamente tratado.

### 3.1.1. Chumbo e seus efeitos tóxicos

Os metais pesados, entre eles o elemento chumbo, são altamente reativos, bioacumuláveis, potencialmente tóxicos e prejudiciais aos ecossistemas. Esse metal é, frequentemente, usado como um indicador de poluição e uma vez liberado no meio ambiente, pode encontrar-se em várias formas físico-químicas diferentes em um corpo hídrico. Essa forma físico-química é chamada de especiação química (HOWARD, 1997). Se a forma físico-química for convertida em espécies mais solúveis, torna-se biodisponível aos seres vivos e, conseqüentemente, eleva a toxicidade tanto em águas naturais como em águas residuárias.

Essa toxicidade em águas naturais ou residuárias pode provocar um efeito severo no ambiente dependendo da concentração tóxica no meio. A correlação da concentração tóxica e do efeito de severidade, permitirá analisar a capacidade de assimilação do ambiente em relação aos seres vivos (Figura 1).

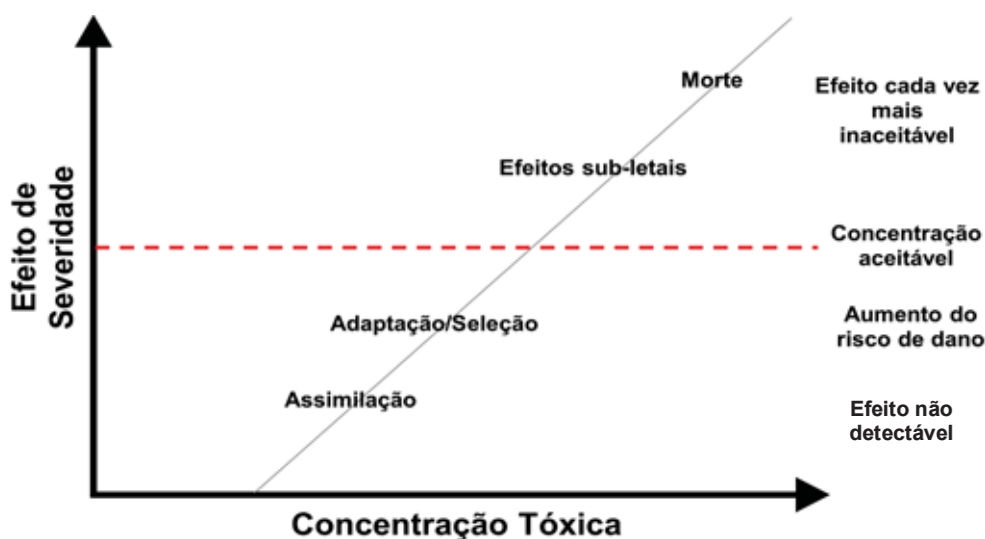


Figura 1: Capacidade de assimilação do ambiente (JOHNSON et al., 2009)

O chumbo ao entrar em contato com o organismo, não sofre metabolização, sendo complexado por macromoléculas, diretamente absorvido, distribuído e excretado. As vias de contaminação podem ser a inalação de fumos e poeiras (mais importante do ponto de vista ocupacional) e a ingestão. Apenas as formas organificadas do metal podem ser absorvidas via cutânea (ALVES; TERRA, 1983). O chumbo é bem absorvido por inalação e até 16% do chumbo ingerido por adultos pode ser absorvido. Em crianças, o percentual absorvido através da via digestiva é de 50%. Uma vez absorvido, o chumbo é distribuído para o sangue onde tem meia-vida de 37 dias, nos tecidos moles, onde sua meia-vida é de 40 dias e nos ossos, onde sua meia-vida é de 27 anos. Estes constituem o maior depósito corporal do metal armazenando 90 a 95% do chumbo presente no corpo (MOREIRA, F.; MOREIRA, J., 2004).

O chumbo é um dos metais mais perigosos devido a quantidade e severidade dos seus efeitos. Quando em excesso, pode causar sérios problemas fisiológicos devido o potencial cumulativo no corpo humano (SALGADO, 2003). O metal quando acumulado no organismo, afeta principalmente o sangue, o sistema nervoso, os rins o sistema reprodutivo e o aparelho gastrointestinal. A Tabela 1 apresenta os sintomas e os sinais mais frequentemente associados à intoxicação por chumbo segundo a sua gravidade e a classificação da sintomatologia segundo o tempo de evolução da doença (OHB, 2001; ALESSIO, 1981; SILVEIRA; MARINE, 1991; RIGOTTO, 1994).

Tabela 1: Sintomas e sinais mais frequentemente associados à intoxicação por chumbo segundo a gravidade da intoxicação

| <b>Gravidade</b>   |   |   |
|--|---|---|
| <b>Leve</b>  | <b>Moderada</b>   | <b>Grave</b>  |
| Irritabilidade, Parestesia, Mialgia, Fadiga leve, Dor abdominal intermitente, Letargia   | Cefaléia, Vômitos, Náuseas, Fadiga severa, Dor abdominal difusa e frequente, Perda de peso, Redução da libido, Constipação intestinal, Tremores, Mialgias, Parestesia, Artralgia, Labilidade emocional, Dificuldades de concentração. | Encefalopatia, Neuropatia motora, Convulsão, Coma, Cólica abdominal aguda, Linha gengival de Burton, Nefropatia |
| <b>Classificação da sintomatologia</b>   |   |   |
| <b>Sintomas Precoces</b>   | <b>Sintomas Agudos e Subagudos</b>  | <b>Sintomas Crônicos</b>  |
| Diminuição do apetite, Dispepsia, Dor abdominal de localização variada, Palidez cutânea, Gastroduodenite, Constipação intestinal | Cólica saturnina, Hipertensão arterial, Encefalopatia, Paralisia de nervos periféricos  | Poliúria isostenúrica, Artralgia/mialgia, Encefalopatia crônica, Neuropatia periférica, Adinamia                |

### 3.2. Legislação

O trabalho desenvolvido baseou-se nas legislações referentes ao lançamento de efluentes em corpos hídricos, potabilidade e aos critérios ecotoxicológicos.

A Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2011). Segundo esta Resolução, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

O Art. 16 (CONAMA 430/11) apresenta as condições de lançamento de efluentes diretamente no corpo receptor, entre elas o pH entre 5 a 9 e a temperatura inferior a 40°C, sendo a variação de temperatura do corpo receptor não superior a

3°C no limite da zona de mistura, desde que não comprometa os usos previstos para o corpo d'água.

A Tabela 2 apresenta alguns dos padrões de lançamento de efluentes, quantificados em mg/L, da Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) e de potabilidade da Portaria 2914/2011 (BRASIL, 2011a).

Tabela 2: Padrões (mg/L) de lançamento de efluentes e potabilidade

| Parâmetros                 | CONAMA 430/2011 | Portaria 2914/2011 |
|----------------------------|-----------------|--------------------|
| Arsênio total              | 0,5             | 0,01               |
| Bário total                | 5,0             | 0,7                |
| Boro total                 | 5,0             | -                  |
| Cádmio total               | 0,2             | 0,005              |
| Chumbo total               | 0,5             | 0,01               |
| Cianeto total              | 1,0             | 0,07               |
| Cobre dissolvido           | 1,0             | 2,0                |
| Cromo total hexavalente    | 0,1             | 0,05               |
| Cromo trivalente           | 1,0             | 0,05               |
| Estanho total              | 4,0             |                    |
| Ferro dissolvido           | 15,0            | -                  |
| Fluoreto total             | 10,0            | 1,5                |
| Manganês dissolvido        | 1,0             | -                  |
| Mercúrio total             | 0,01            | 0,001              |
| Níquel total               | 2,0             | 0,07               |
| Nitrogênio amoniacal total | 20,0            | -                  |
| Nitrato (como N)           | -               | 10,0               |
| Nitrito (como N)           | -               | 1,0                |
| Prata total                | 0,1             | -                  |
| Selênio total              | 0,3             | 0,01               |
| Sulfeto                    | 1,0             | -                  |
| Zinco total                | 5,0             | -                  |
| Urânio                     | -               | 0,03               |

Fonte: Resolução CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011) e Portaria nº 2914/2011 (BRASIL, 2011a)

O Art. 18 (CONAMA 430/11) menciona que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. O § 1º do Art. 18 diz que os critérios de toxicidade previstos no *caput* deste artigo devem basear-se em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental, realizados no efluente, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes. Por outro lado, o § 2º menciona que cabe ao órgão ambiental competente a especificação das vazões de



referência do efluente e do corpo receptor a serem consideradas no cálculo da Concentração do Efluente no Corpo Receptor (CECR), além dos organismos e dos métodos de ensaio a serem utilizados, bem como a frequência de eventual monitoramento.

Em relação aos critérios ecotoxicológicos na legislação brasileira, a inclusão destes aparecem claramente na Resolução CONAMA nº 396 (BRASIL, 2008) que insere no artigo 2º, inciso II, a definição de análise toxicológica remetendo ao emprego de ensaios com organismos vivos e no inciso XVII, a definição de teste de toxicidade e os métodos biológicos para detecção da toxicidade na biota aquática.

No estado de São Paulo, o monitoramento ambiental fica na responsabilidade da Agência Ambiental do estado de São Paulo (CETESB). Nesta instituição o controle ecotoxicológico de efluentes líquidos foi implantado no início da década de 1990. A Resolução SMA 03 (BRASIL, 2000) impulsionou o aperfeiçoamento deste controle e os ensaios de toxicidade passaram a ser realizados também em casos de mortandade de peixes, em acidentes ambientais.

Na Resolução SMA 03/2000 está descrito que os organismos a serem utilizados nos ensaios, bem como os métodos analíticos, são aqueles definidos pela CETESB caso a caso. No entanto, para avaliação preliminar do potencial do efluente em causar efeitos tóxicos, Bassoi et al. (1990) indicam o uso de ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis* ou ensaio de toxicidade crônica com *Ceriodaphnia dubia*. Na prática, o uso desses dois organismos, em ensaios simultâneos, possibilita o conhecimento da relação de efeito agudo/crônico e, conseqüentemente, a escolha da relação mais apropriada para fixar a toxicidade permissível do efluente. Usualmente, a utilização do ensaio de toxicidade crônica (com organismos de água doce ou marinho) produz melhores resultados, uma vez que tal ensaio estima diretamente o efeito tóxico que se pretende evitar no receptor hídrico.

Sabe-se também, que o controle ecotoxicológico de efluentes líquidos, no estado de São Paulo, está diretamente relacionado com a capacidade assimilativa do corpo hídrico receptor, isto é, com o balanço de massa de vazões (do rio e do efluente).

A seguir, é apresentado na Tabela 3, um comparativo das Resoluções SMA 03/2000 e CONAMA 430/2011, referente à toxicidade permissível caso não haja critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental para avaliar o efeito tóxico do efluente no corpo receptor.

Tabela 3: Comparação das Resoluções SMA 03/2000 e CONAMA 430/2011 referente a toxicidade permissível do efluente no corpo receptor

| SMA 03/2000                            | CONAMA 430/2011   |
|--|---|
| DER ≤ [CE(50) ou CL(50)] / 100         | <u>Classe 1 e 2 (doce) ou Classe 1 (salina/salobra)</u>                           |
| DER ≤ CENO / 10                        | CECR ≤ CENO (crônico)<br>CECR ≤ [CL(50) ou CE(50)] / 10 ou CECR ≤ 30 / FT (agudo) |
|  | <u>Classe 3 (doce) ou Classe 2 (salina/salobra)</u>                               |
|  | CECR ≤ CL(50) / 3 ou CECR ≤ 100 / FT (agudo)                                      |
| em que:                                | em que:   |
| DER = $Q_{ME} * 100 / Q_{ME} + Q_{RC}$ | CECR = $[(Q_{ME}) / (Q_{ME} + Q_{RC})] * 100$ .                                   |

CE(50) = concentração do efluente que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% dos organismos aquáticos em determinado período de exposição, em %.

CL(50) = concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade) a 50% dos organismos aquáticos em determinado período de exposição, em %.

CENO = concentração do efluente que não causa efeito crônico observável em determinado período de exposição, em %.

CECR = concentração do efluente no corpo receptor, em %.

DER = diluição do efluente no corpo receptor, em %.

FT = Fator de toxicidade - ou seja, número adimensional que expressa a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos, num determinado período de exposição (SANTA CATARINA, 2002)

$Q_{ME}$  = vazão média do efluente.

$Q_{RC}$  = vazão de referência do corpo receptor (em  $Q_{7,10}$ ).

Um dos aspectos dessa Resolução diz respeito à possibilidade de reavaliação dos limites de toxicidade estabelecidos, sendo que os mesmos podem ser flexibilizados desde que a entidade responsável pela emissão apresente estudos sobre: a toxicidade do efluente a pelo menos três organismos aquáticos; a variabilidade da toxicidade ao longo do tempo; e as isolíneas de dispersão física (expressas em porcentagem) do efluente no corpo receptor.

No Plano de Segurança da Água (PSA) (2012) estão as exigências quanto à qualidade da água desde as nascentes até a sua utilização, contemplando todo tipo de agressividade que a água passa a sofrer, sendo analisada em diferentes fases do sistema, passando pelas áreas de entrada até a saída de efluentes tratados.

### **3.3. Sistemas de Adsorção**

A adsorção ocorre na interface entre duas substâncias, podendo ser entre um sólido e um líquido, um sólido e um gás ou um líquido e um gás. Esse fenômeno ocorre por um processo de transferência de um adsorbato contido em uma fase fluida para a superfície de um adsorvente (fase sólida). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (MEZZARI, 2002 apud RUTHVEN, 1984). O fenômeno de adsorção é classificado em dois tipos: a adsorção química (quimissorção) e a adsorção física (fisissorção).

A adsorção química apresenta interações entre as partículas do adsorbato e a superfície do adsorvente bastante fortes, com energias de ligação equivalentes à formação de ligações químicas. São específicas e de forma geral alteram as características iniciais do adsorvente e do adsorbato. Na adsorção química forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (MEZZARI, 2002 apud FOUST et al., 1980).

A adsorção física envolve interações fracas entre o adsorvente e o adsorbato, do tipo forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos) e apresentam baixos valores de energia de ligação. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas e isso acontece quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido estabelecendo o equilíbrio entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida (BARROS, 2010).

Em um sistema envolvendo adsorção, alguns parâmetros importantes devem ser considerados, entre eles, o tipo de adsorvente (estrutura molecular e natureza do material), a concentração e a solubilidade do soluto (natureza do adsorbato), o pH, a

temperatura, o tempo de contato, a agitação, a extensão da superfície de contato do sólido e a presença de compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção (BONIOLO, 2008). Esses parâmetros atuam diretamente na eficiência da adsorção, podendo favorecer ou dificultar o processo.

Além dos parâmetros mencionados no parágrafo anterior, a adsorbabilidade pode ser afetada por diversos fatores, entre eles, o ordenamento do grau de adsorção, o tipo e a localização dos grupos funcionais e o diâmetro molecular do adsorbato. Este último, quanto menor, mais facilmente irá difundir-se para o interior do sólido proporcionando uma adsorção maior. Em relação à temperatura, quando elevada, poderá afetar a extensão da adsorção diminuindo a quantidade de soluto adsorvido. Em baixas temperaturas, o processo de adsorção é favorável embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores. O valor ideal de pH para adsorção dependerá do composto utilizado em cada caso (MEZZARI, 2002 apud FOUST et al., 1980).

Em sistemas de adsorção, a área específica é fundamental para avaliar processos de interação heterogênea "sólido-fluido", além de dimensionar o potencial adsorvente que cada material possui. Essa área é definida como a área da superfície externa das partículas por unidade de massa.

Em relação à adsorção, há diversas aplicações tecnológicas. Alguns adsorventes são utilizados em larga escala em processos de secagem, como catalisadores, purificação de gases e líquidos, controladores de poluição, dentre outras. Alguns adsorventes comumente aplicados são o carvão ativado, as sílicas gel e argilas e até mesmo as turfas.

### **3.3.1. Isotermas de equilíbrio**

A partir do entendimento da adsorção, passa-se a utilizar o tratamento matemático do processo de adsorção que é realizado por isotermas. A isoterma ocorre pela quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, à temperatura constante, definindo o comportamento dessa substância em função de um determinado adsorvente.

Em relação às isotermas, estas podem fornecer informações necessárias sobre o comportamento de um determinado adsorvente, tais como se o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, se a purificação requerida poderá ser obtida e também possibilitará uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá, dando informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para purificar o efluente desejado (MEZZARI, 2002).

Giles et al. (1970) dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes de acordo com a inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S ("Spherical"), L ("Langmuir"), H ("High affinity") e C ("Constant partition"), mencionadas na Tabela 4.

Tabela 4: Classificação das isotermas de adsorção

| Isoterma                  | Características  | Modelo |
|---------------------------|--|--------|
| S<br>"Spherical"          | <ul style="list-style-type: none"> <li>Inclinação linear e convexa</li> <li>Adsorção inicial é baixa</li> <li>Aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta.</li> </ul>  |        |
| L<br>"Langmuir"           | <ul style="list-style-type: none"> <li>Inclinação não linear e côncava</li> <li>Diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.</li> </ul>  |        |
| H<br>"High affinity"      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Caso especial de curva do tipo L</li> <li>É observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.</li> </ul>   |        |
| C<br>"Constant partition" | <ul style="list-style-type: none"> <li>Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente</li> <li>Curva de aspecto linear</li> <li>As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.</li> </ul> |        |

Entre as isotermas mais utilizadas no estudo da adsorção, temos: Freundlich, Langmuir e Brunauer, Emmett, Teller (BET).

A **isoterma de Freundlich** trata-se de um modelo considerado empírico e teoricamente é possível interpretá-lo em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Essa isoterma supõe um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de moléculas de soluto e baseia-se no conceito que os íons são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente,

como descrito pela Equação 1. A Equação 2 é a forma linear do modelo de Freundlich. Desta são calculadas a constante de Freundlich ( $K_F$ ), que indica a intensidade de adsorção e  $1/n$  que informa se a adsorção é um processo favorável ou desfavorável. Quando  $1/n$  é menor que 1, diz-se que a adsorção é um processo favorável (ATKINS, 1999; CHAGAS, 1999). Além disso, a isoterma de Freundlich aplica-se a fenômenos de adsorção física e na qual ocorre a formação de multicamadas.

$$q_{eq} = K_F * C_{eq}^{1/n} \quad \text{Equação 1}$$

$$\log q_{eq} = \log K_F + 1/n \log C_{eq} \quad \text{Equação 2}$$

onde:

$q_{eq}$ : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/m)

$C_{eq}$ : concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L)

$K_F$ : (mg/m) (mg/L)<sup>1/n</sup>

A **isoterma de Langmuir**, que aplica-se à descrição de adsorção química, e considera que o processo só é finalizado quando todos os sítios (“poros”) da superfície forem preenchidos, formando uma monocamada. Esse modelo é teoricamente baseado nas seguintes hipóteses:

- o sistema é ideal;
- as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- cada sítio pode acomodar apenas uma entidade adsorvida;
- a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir ajusta-se razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. Na adsorção em

resinas trocadoras de íons, por exemplo, as condições requeridas pelo modelo são satisfeitas.

O modelo é descrito pela Equação 3. A sua forma linear descrita pela Equação 4 serve para determinar as constantes de capacidade máxima de adsorção (Q) e de Langmuir ( $K_L$ ), pelos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente.

A capacidade máxima de adsorção (Q) indica a quantidade máxima dos íons adsorvidos (mg) por unidade de adsorvente (g). A constante de Langmuir ( $K_L$ ) está relacionada à energia de adsorção e à constante de equilíbrio (L/mg) (LIU, 2006).

$$q_{eq} = Q * K_L * C_{eq} / (1 + K_L * C_{eq}) \quad \text{Equação 3}$$

$$C_{eq} / q_{eq} = 1 / Q * K_L + C_{eq} / Q \quad \text{Equação 4}$$

Em relação à **isoterma BET**, esta assume que as partículas são adsorvidas em camadas sobrepostas, seguindo conceitos bastante próximos da isoterma de Langmuir aplicados a múltiplas camadas como numa adsorção física. Essa isoterma também pode se adequar para descrever a adsorção em interface sólido-líquido na qual é bastante utilizada na adsorção em carvões e caracterizadas pela forma de “S”. A isoterma BET pode ser descrita pela Equação 5 e 6.

$$P / [V * (P_0 - P)] = 1 / V_m * c + [(c - 1) / V_m * c] P / P_0 \quad \text{Equação 5}$$

$$c = e^{(\Delta H_{ads} - \Delta H_{liq}) / R * T} \quad \text{Equação 6}$$

onde:

P: pressão

$P_0$ : pressão de vapor saturado do adsorbato

V: volume adsorvido

$V_m$ : volume correspondente a uma monocamada

c: constante BET

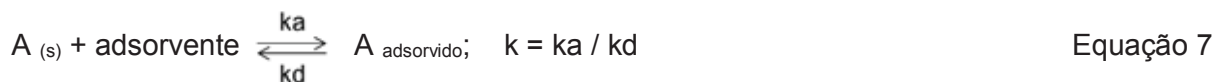
$\Delta H_{ads}$ : variação de entalpia de adsorção da primeira camada

$\Delta H_{liq}$ : variação de entalpia de liquefação do gás

Sabe-se também que, numa superfície homogênea em concentrações muito baixas, a isoterma deve se aproximar à forma linear, na qual a inclinação limite na



região de baixa concentração chamada-se constante de equilíbrio ( $k$ ), apresentada na Equação 7:



onde:

$A_{(s)}$  = adsorbato na solução;

$A_{\text{adsorvido}}$  = adsorbato na superfície do sólido adsorvente;

$k_a$  = constante de velocidade de adsorção;

$k_d$  = constante de velocidade de dessorção.

A constante de equilíbrio corresponde fisicamente à situação em que a fase adsorvida está tão diluída que não existe competição por sítios adsorptivos nem interações entre as moléculas adsorvidas. Em maiores concentrações ambos os efeitos tornam-se importantes, modificando a forma da isoterma (RUTHVEN, 1994).

Além disso, relacionado a adsorção física, Brunauer et al. (1938) classificou cinco tipos de isotermas que foram chamadas de classificação BET, as quais são apresentadas na Figura 2.

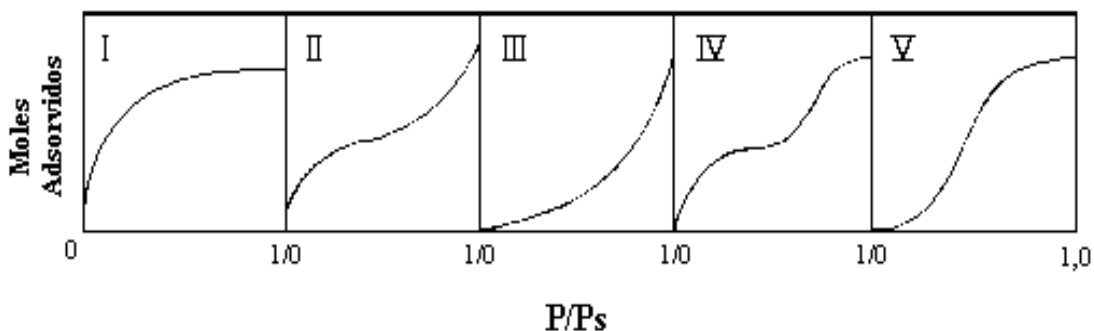


Figura 2: Isotermas de adsorção modelo BET

onde:

$P / P_S = P / P_0$  = pressão relativa;

Moles Adsorvidos = [g mol / g adsorvente].

Sobre a Figura 2, nas isotermas do tipo I para sólidos microporosos (microporos < 2 nm), o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato. Tal fato acontece porque com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. A isoterma do tipo V será observada caso os efeitos de atração intermolecular são

grandes. A isoterma do tipo IV ocorrerá caso for notado uma formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, sendo este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: >50nm). Finalmente, as isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar. O aumento na capacidade a altas concentrações acontece devido à condensação capilar nos poros de maior diâmetro (RUTHVEN, 1984).

Para os materiais utilizados nesse experimento, como os argilominerais, a turfa e o carvão, as áreas específicas são avaliadas por meio das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção e dessorção utilizando aplicação de nitrogênio (N<sub>2</sub>) líquido.

### 3.3.2. Obtenção da isoterma de adsorção em banho finito

No processo de adsorção em batelada, contendo um volume finito, a concentração do fluido diminui com o progresso da adsorção (MEZZARI, 2002). Portanto, a quantidade de adsorbato contida no sólido  $Q_e$  [mg/g] é calculada por meio do balanço de massa, exemplificado na Equação 8:

$$Q_e = (V / w) * (C_0 - C) \quad \text{Equação 8}$$

onde:

V = volume da solução [L];

w = massa de adsorbente utilizada [g];

C<sub>0</sub> = concentração inicial da solução [mg/L];

C = concentração de equilíbrio [mg/L].

### 3.4. Argilas e suas Características

As argilas podem ser consideradas, de um modo geral, como materiais naturais de textura terrosa e baixa granulometria, provenientes de diferentes origens. Este material possui como características básicas: plasticidade quando umedecidas, duras quando secas e extremamente duras após cozedura a temperaturas elevadas. Resumidamente, em relação à caracterização elementar das argilas, são

constituídas quimicamente por água e óxidos de silício e alumínio. A mineralogia é composta por argilominerais, minerais não argilosos, impurezas e matéria orgânica.

As argilas são caracterizadas com o intuito de identificá-las para que possam ser aplicadas aos interesses industriais, comerciais ou tecnológicos. Enquanto que a análise da composição da argila serve para identificar e conhecer os principais constituintes químicos e mineralógicos, a identificação de suas propriedades abrange as suas características intrínsecas, tais como: estruturais, químicas, reológicas, tecnológicas e térmicas.

A partir de Santos (1989), foi elaborado um resumo sobre a classificação comercial da argila mostrando os principais grupos, apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Classificação comercial da argila e suas características

| <b>Classificação</b>            | <b>Características</b>   |
|---------------------------------|--|
| <b>Caulins</b>                  | Constituídos por caulinitas bem ordenada e com baixo teor de ferro. São claras, refratárias. Utilizadas em indústrias de cerâmica branca e de papel.   |
| <b>Ball-Clays</b>               | Caulinitas desordenadas compostas por illita, quartzo, montmorilonita, clorita, interestratificados illita-montmorilonita e pequenas quantidades de matéria carbonácea (2 a 3%), com elevada plasticidade sendo utilizadas principalmente como matéria-prima para cerâmica branca.   |
| <b>Fire Clays ou Refractory</b> | Constituídas essencialmente por caulinitas associada a quantidades variáveis de mica, quartzo, illita, montmorilonita, interestratificados illita-montmorilonita e matéria orgânica. Caracterizada pela alta refratariedade, e suportar temperaturas acima dos 1500°C. Utilizadas na fabricação de “stoneware” e tijolos refratários.  |
| <b>Bentonitas</b>               | Constituídas principalmente pela montmorilonita ou materiais com alto teor de esmectitas. Tem como características a capacidade de troca catiônica e propriedades específicas que em presença de água se hidrata e expande. Em relação a expansão, temos 2 tipos: sódica (incham na presença de água) e cálcica (não incham na presença de água).  |
| <b>Fuller's earth</b>           | Argila na qual a montmorilonita é o argilomineral predominante apresentando interestratificados illita-montmorilonita (numa proporção de 75% de illita e 25% de montmorilonita), clorita-montmorilonita e matéria orgânica e fósseis, tendo como características aproximadas de uma bentonita não expansiva. Segundo Santos (1992) a Terra Fuller possui propriedade clarificante devido à ação da sua própria origem geoquímica, permitindo assim a adsorção natural. |

Segundo Santos (1992), as argilas apresentam diversas espécies mineralógicas (argilominerais) com composições químicas diferentes, sejam elas, estruturas cristalinas (silicatos de alumínio e/ou magnésio hidratados), substituições isomórficas ( $\text{Al}^{3+}$  substituído por  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) ou trocas catiônicas ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Outra propriedade importante esta relacionada à forma anisométrica das partículas (lamelar ou tubular e fibrilar) com a relação diâmetro/espessura (placas) ou comprimento/diâmetro (fibras).

Os argilominerais são predominantemente esmectíticos, sendo a montmorilonita a mais importante devido suas propriedades, entre elas, a sua unidade básica estrutural laminar do tipo 2:1 ou T-O-T, ou seja, constituída por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina. Além disso, a argila pode ser do tipo trióctaédrico (todos os sítios octaédricos preenchidos) se o cátion presente no meio for bivalente ( $\text{Mg}^{+2}$ ), ou do tipo dioctaédrica (somente 2/3 dos sítios preenchidos) se o cátion for um íon trivalente ( $\text{Al}^{+3}$ ). Desta maneira, dependendo do cátion predominante, tem-se uma montmorilonita “ácida”, “cálcica”, “sódica” ou “de magnésio” (GRIM, 1953; GRIM; GÜVEN, 1978).

A unidade básica das argilas possui superfícies negativamente carregadas, as quais são neutralizadas por cátions de troca presentes nas suas laterais e no meio interlaminar ou interplanar. Neste espaço é onde ocorre a adsorção, mediante as moléculas de água adsorvidas ou cátions de troca, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e/ou  $\text{Na}^+$ .

Portanto, o sistema de adsorção das argilas esmectíticas está relacionado com fenômenos de ordem físico-químicos resultantes das propriedades apresentadas pelo desequilíbrio de cargas elétricas existente entre suas moléculas. Esse desequilíbrio é contrabalanceado com a adsorção de outros cátions ou ânions provenientes de alguma outra molécula. A adsorção de cátions na superfície externa das camadas e nas intercamadas compensa o excesso de carga negativa gerada na superfície da argila devido as substituições de troca catiônica. Assim, esse fenômeno permite às argilas propriedades que as diferenciam de outros materiais naturais ou mesmo materiais sintetizados (VIERA-COELHO, 1991).

Essa diversidade encontrada em suas propriedades naturais permite a melhora no seu poder de adsorção (GRIM; GÜVEN, 1978).

Em relação à estrutura cristalina dos minerais, pode ser do tipo 1:1 em que a distância que separa as camadas constituintes do argilomineral é, aproximadamente, de 7 Å ou pode ser do tipo 2:1 apresentando forma anidra, em que a distância é da ordem de 10 Å.

Sendo assim, têm-se as caulinitas (1:1) que do ponto de vista iônico são neutras (constituídas de uma camada de tetraedros de sílica e de uma camada de octaedros, onde as hidroxilas desta são parcialmente substituídas pelos oxigênios dos vértices dos tetraedros da camada de sílica) (Figura 3), apresentam pequena expansão, difícil dispersão na água e baixa plasticidade.

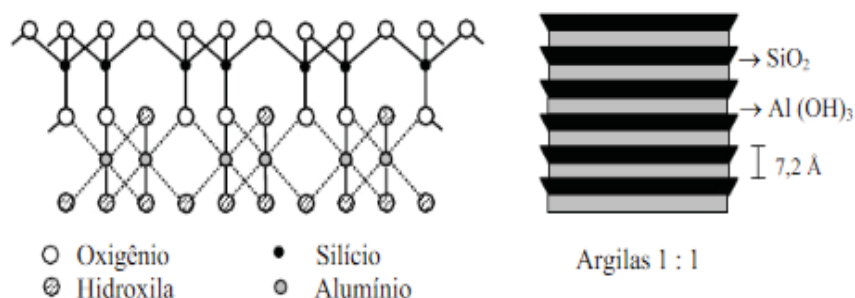


Figura 3: Unidade estrutural das caulinitas (SOARES et al., 2006)

Outra unidade estrutural relevante refere-se à montmorilonita, a qual é formada por uma camada de octaedros entre duas camadas de tetraedros de sílica. O alumínio das camadas de octaedros é substituído parcialmente ou totalmente por magnésio e ferro, originando um excesso de valências negativas na camada interna (Figura 4). Além disso, a montmorilonita é de fácil dispersão na água, é muito expansiva, possui elevada plasticidade e apresenta grande capacidade de adsorção de água e de permuta catiônica devido a presença de ligações quebradas nas extremidades e cargas negativas nas superfícies.

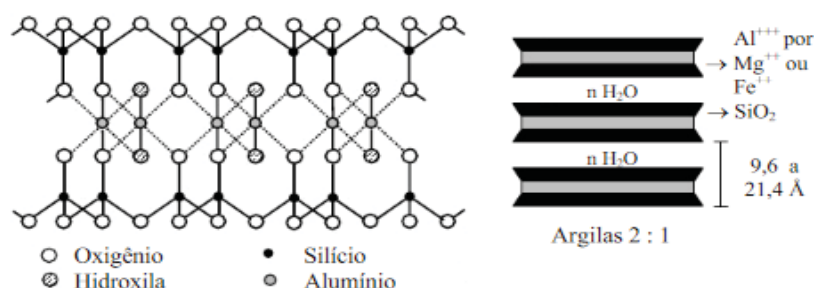


Figura 4: Unidade estrutural da montmorilonita (SOARES et al., 2006)

Finalmente, temos a unidade estrutural básica da illita que é a mesma da montmorilonita, na qual os átomos de silício das camadas de sílica são substituídos parcialmente por alumínio (Figura 5). Nesta estrutura, as valências livres são neutralizadas por cátions de K, sendo que a adsorção de água e de permuta catiônica ocorre apenas nas ligações quebradas das extremidades.

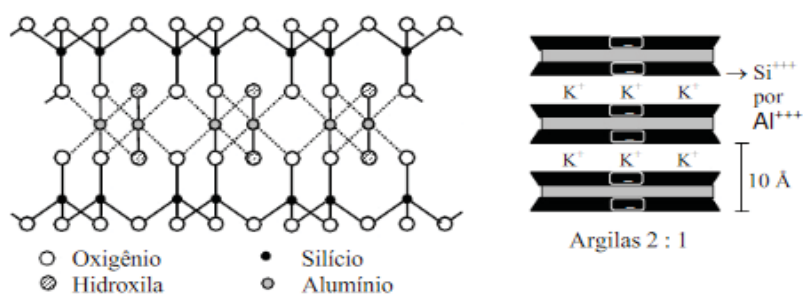


Figura 5: Unidade estrutural da illita (SOARES et al., 2006)

A conversão de uma esmectita, altamente expansiva, para argilomineral interestratificado illita-esmectita ou somente illita ocorre, principalmente, sob os efeitos do “metamorfismo de soterramento” numa bacia sedimentar, sendo o tempo de soterramento, a temperatura e disponibilidade de potássio os fatores controladores desse processo (HOWER et al., 1976; MOORE; REYNOLDS, 1997).

Toda essa identificação e classificação dos argilominerais pode ser obtida por meio de técnicas como difração raios-x, análise térmica diferencial e gravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, análise química e ressonância magnética nuclear no estado sólido (AGUIAR, 2002 apud GUARINO et al., 1997). Os argilominerais são agrupados em sete grupos (SANTOS, 1989). Destes grupos, as caulinitas e esmectitas são consideravelmente as mais abundantes (Tabela 6).

Tabela 6: Classificação dos argilominerais

| Arranjo das Camadas e Grupos | Espécies  |
|------------------------------|---|
| 2:1<br>Talco                 | Talco: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$<br>Pirofillita: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  |
| 2:1<br>Esmectita             | Hectorita: $E^{+0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$<br>Montmorilonita: $E^{+0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,37})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$ |
| 2:1<br>Vermiculita           | Vermiculita: $K(Al,Li)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$<br>Vermiculita: $E^{+0,86}(MgFe^{+2},Fe^{+3}Al)_3(SiAl)_4O_{10}(OH)_2nH_2O$              |
| 2:1<br>Mica                  | Lepidolita: $K(Al,Li)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$<br>Illita: $K(Al,Li)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$  |
| 2:1:1<br>Clorita             | Mg-clorita: $(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$<br>Fe-clorita: $(Fe^{+2}Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$   |
| 1:1<br>Serpentina            | Mg-serpentina: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  |
| 1:1<br>Caulinita             | Caulinita: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  |

Os argilominerais também podem ser determinados pela sua capacidade de troca catiônica (CTC) na qual suas estruturas são formadas em relação à troca de cátions presentes no meio envolvente e entre suas camadas.

Um parâmetro importante no processo de extração de metais é a capacidade de troca catiônica. Segundo Santos (1975), a variação da capacidade de troca de alguns argilominerais pode ser observada mediante ao método de saturação com o cátion amônio (Tabela 7).

Tabela 7: Capacidade de troca catiônica (método de saturação com o cátion amônio) e área específica (método BET) de alguns argilominerais

| Argilominerais | CTC (meq/ 100g da argila) | Área específica (m <sup>2</sup> /g)* |
|----------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Caulinita      | 3-15                      | 15 - 50                              |
| Illita         | 10-40                     | 50 - 100                             |
| Esmectita      | 80-150                    | -                                    |
| Montmorilonita | 80-200                    | 75 - 150                             |
| Vermiculita    | 100-150                   | 100 - 150                            |

\* método BET (Brunauer, Emmett e Teller) segundo Santos (1989).

### 3.5. Turfas e suas Características

A turfa é um sedimento orgânico formado a partir da decomposição da matéria vegetal (árvores e várias espécies de plantas) em ambientes lodosos, pantanosos, úmidos, ácidos e de pouca oxigenação, ou seja, em áreas alagadiças como várzeas de rios, planícies costeiras e regiões lacustres. A turfa é encontrada normalmente entre 2 e 5 m de profundidade, onde, o estágio bioquímico de metamorfose dessa matéria vegetal é lentamente oxidada por microrganismos. Além disso, a composição da turfa dependerá de fatores como a natureza da vegetação, a acidez da água, o clima regional e o grau de metamorfose. As alterações diagenéticas ou metamórficas juntamente ao ambiente mencionado anteriormente, convertem a matéria vegetal em turfa, linhito, sub-betuminoso, betuminoso, carvão, antracito e grafite (PETRONI, 2000; BROWN, 2000; FRANCHI, 2004).

As turfás podem ser classificadas de duas maneiras: primeiramente como energéticas (próprias para a produção de energia), carbonizadas (adequadas para uso como material redutor) e agrícolas (como fonte de matéria orgânica), de acordo com seu poder calorífico e teor de cinzas que são calculados em base seca, ou classificadas de acordo com o grau de humificação (VON POST; GRANLUND, 1926 apud CLYMO, 1983) apresentando-se em litotipos fibrosos (pouco decompostos, coloração marrom-avermelhada e 2/3 de fibras vegetais reconhecidas), hêmicos (grau intermediário de decomposição com coloração entre marrom e preta e 1/3 a 2/3 de fibras vegetais reconhecidas) e sápricos (quase totalmente decomposta, bastante escuras e menos de 1/3 de fibras vegetais reconhecidas).

As substâncias húmicas são produtos intermediários no ciclo de decomposição da matéria orgânica, originados da ação microbiana existente no solo (oxidação biológica). Esse processo proporciona compostos de coloração amarela a preta, de alta massa molecular. A forte atração da maioria dos cátions metálicos em solução sobre a turfa deve-se, principalmente, ao elevado teor de substâncias húmicas, entre elas o ácido húmico (Figura 6) e o ácido fúlvico (Figura 7), na sua matéria orgânica. Essas substâncias, também conhecidas como polímeros naturais, são ricas em grupos funcionais oxigenados com cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos (COOH ácido), hidroxilas fenólicas e alcoólicas (OH) e quinonas (C=O) que são justamente os sítios de adsorção dos metais em solução (PETRONI, 2000;



FRANCHI, 2004 apud STEVENSON, 1994). Do ponto de vista físico-químico, é um material altamente polar, poroso e com elevada capacidade de adsorção para metais de transição e moléculas orgânicas polares (COUILLARD, 1994).

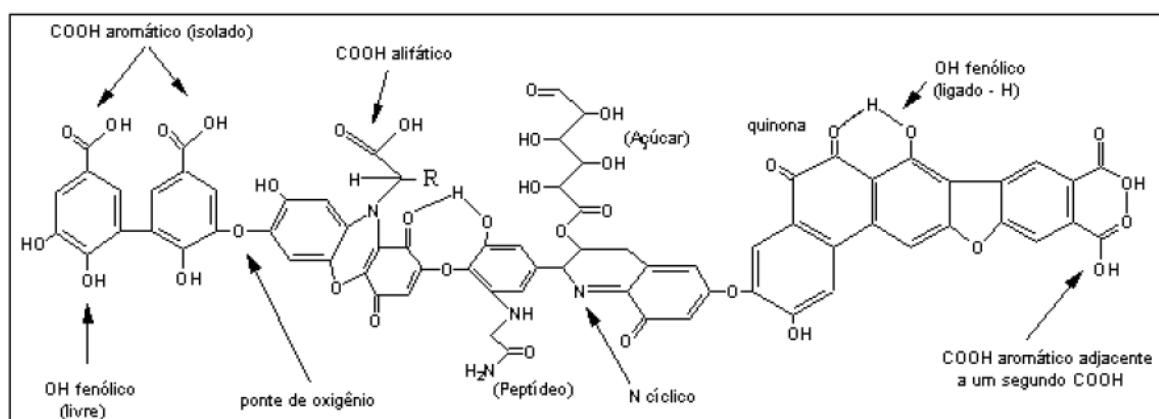


Figura 6: Estrutura hipotética do ácido húmico (FRANCHI, 2004 modificada PETRONI, 1999)

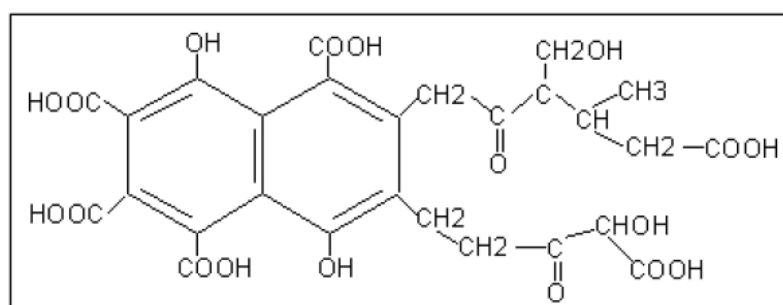


Figura 7: Modelo estrutural do ácido fúlvico (FRANCHI, 2004 apud PETRONI, 1999)

As turfas originam-se principalmente em planícies relativamente planas e sobrepõem-se a sedimentos costeiros, lacustrinos, fluviais e deltaicos, sendo que um dos principais fatores ambientais a condicionar a formação e as características de um depósito de turfa é o nível do lençol freático (FRANCHI, 2004).

No estado de São Paulo são encontrados depósitos interiores de turfa que desenvolvem-se ao longo de extensas planícies de inundação associando-se, na maioria das vezes, ao ambiente fluvial e sistemas meandantes, ou seja, associados a cursos fluviais de baixo gradiente, com traçado sinuoso e em planícies aluviais amplas. Esses depósitos encontram-se em alguns dos principais rios do país, entre eles o Paraíba do Sul, Ribeira de Iguape, Jacaré-Pepira e Mogi Guaçu (IPT, 1979).

### 3.6. Carvão Ativado e suas Características

O carvão ativado é um material carbonáceo com porosidade bastante desenvolvida, que ao sofrer processamento aumenta a porosidade interna. Esta porosidade é classificada segundo o tamanho do poro, podendo ser macro, meso e microporo (CLAUDINO; MINOZZO, 2000). A Tabela 8 mostra a classificação dos poros segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Tabela 8: Classificação dos poros

| Tipo (poro) | Diâmetro médio                        | Função Principal   |
|-------------|---------------------------------------|--|
| Microporo   | $\theta_m < 2 \text{ nm}$             | Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.  |
| Mesoporos   | $2\text{nm} < \theta_m < 50\text{nm}$ | São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. |
| Macroporos  | $\theta_m > 50 \text{ nm}$            | São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.                                |

A área superficial da maioria dos materiais carbonáceos pode variar entre 10 e 15 m<sup>2</sup>/g (CLAUDINO; MINOZZO, 2000). A partir da ativação desses materiais, em especial os carvões, podem apresentar uma área superficial entre 450 a 1500 m<sup>2</sup>/g. Vale ressaltar que essa área disponível para adsorção dependerá da natureza do adsorbato e pode ser menor que a área total do material carbonáceo. Em relação ao volume de poros de um carvão ativado, pode apresentar entre 0,5 a 1,5 cm<sup>3</sup>/g (BANSAL; GOYAL, 2005; SLEJKO, 1985). A Figura 8 representa um esquema diferenciando um carvão antes e após a ativação.

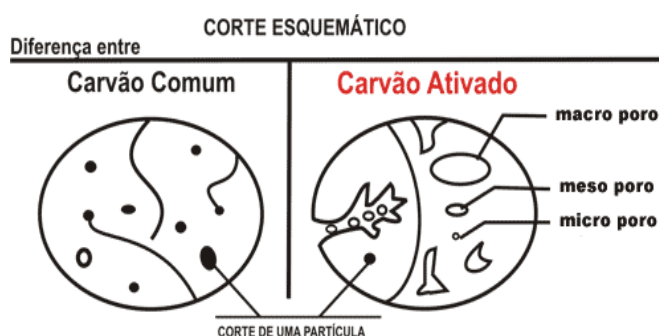


Figura 8: Diferença entre o carvão comum e um carvão ativado  
 Fonte: (<http://www.activbras.com.br/images/corte.gif>)

Devido a sua área superficial interna, os carvões que passaram por processos de ativação, são utilizados como adsorventes nas fases líquida e gasosa (JANKOSKA et al., 1991). Essa característica permite aplicações com excelente poder de clarificação, desodorização, purificação de líquidos ou gases, redução direta de gases poluentes como o monóxido de carbono, entre outros. Além disso, a capacidade em adsorver espécies inorgânicas, em especial metais, está relacionada à sua capacidade de troca iônica na presença de certos hetero átomos como oxigênio, nitrogênio, halogênios e enxofre sobre a superfície do carvão. A Figura 9 representa possíveis grupos funcionais orgânicos na superfície do carvão ativado.

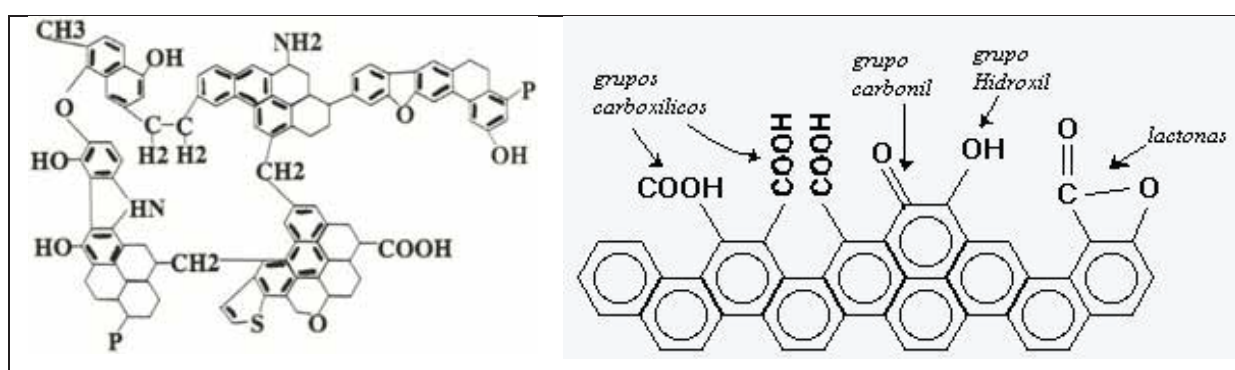


Figura 9: Representação de possíveis grupos funcionais na superfície do carvão ativado  
 Fonte: ([http://www.ufsj.edu.br/dcnat/carvao\\_ativo.php](http://www.ufsj.edu.br/dcnat/carvao_ativo.php))

### 3.7. Bioensaios Toxicológicos

Os bioensaios, utilizados para avaliar a toxicidade no meio ambiente, têm sido aplicados na rotina de órgãos ambientais, no âmbito do licenciamento e da fiscalização de atividades potencialmente causadoras de poluição, bem como do monitoramento da qualidade das águas. O objetivo da ecotoxicologia é definir concentrações ou condições seguras quanto à presença de agentes no ambiente onde não se observam efeitos adversos. Devido a grande preocupação com o meio ambiente, os testes de toxicidade estão sendo mais aplicados em ações preventivas, ou seja, para estimar riscos futuros devido à liberação de substâncias perigosas ao meio e não apenas para avaliar danos já causados (KNIE; LOPES, 2004).

Segundo Giordano (2004) essa metodologia consiste em avaliar a toxicidade aguda e crônica (verificar toxicidade de substância específica ou do efeito sinérgico de diversos poluentes) relacionando-se ao impacto sobre a biota do corpo receptor.

Os métodos disponíveis são numerosos e permitem desde a observação de efeitos drásticos, como a letalidade, até alterações sutis de comportamento ou mesmo alterações em reações bioquímicas. A Tabela 9 mostra detalhadamente cada tipo de amostra, alguns dos possíveis objetivos de estudo e os ensaios propostos para atendê-los (ZAGATTO et al., 1993).

Tabela 9: Indicação para utilização de ensaios de toxicidade

| <b>Tipo de amostra</b>  | <b>Objetivo do estudo</b>  | <b>Ensaio indicado</b>   |
|---|--|--|
| Água continental (rio, represa e lago)                                | Avaliação da qualidade de água superficial em programas de monitoramento ambiental   | Toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i> e/ou com peixes   |
|   | Avaliação da qualidade de água onde houve mortandade de peixes   | Toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> , peixes ou bactérias (testes exploratórios)                   |
|   | Atendimento a projetos de pesquisa para avaliação da qualidade de águas  | Toxicidade aguda, crônica, inclusive testes exploratórios.   |
| Água intersticial de sedimentos de águas continentais                 | Avaliação de toxicidade  | Qualquer teste exploratório disponível   |
| Efluentes líquidos  | Estabelecimento de critérios para proteção da vida aquática de águas continentais (efluentes lançados em águas de classes 2 e 3) | Toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> (48 h) peixes ou algas (96 h)                                  |
|   |  | Toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i> (7 dias)  |
| Efluentes líquidos lançados em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) | Estabelecimento de critérios para lançamento em ETE  | Toxicidade para avaliar a inibição da respiração microbiana em lodo ativado, segundo Norma ISO 8192 (1986) |
| Solos   | Avaliação de toxicidade de lixiviado artificial de solo  | Qualquer teste exploratório disponível   |
| Chorume de sistema de destinação de resíduos sólidos                  | Avaliação da toxicidade de chorume que cai em corpos d'água  | Toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> (48 h), peixes ou algas (96 h)                                 |
|   |  | Toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i> (7 dias)  |
| Resíduos sólidos  | Avaliação da toxicidade de lixiviados (laboratórios)   | Qualquer teste exploratório disponível   |

Obs: São considerados testes exploratórios, utilizados apenas como instrumento de medida de toxicidade, aqueles com *Daphnia similis* (24 h), com peixes (24 h) e com a bactéria *Vibrio fischeri* (15 minutos ou 2 horas).

Um dos usos mais difundidos dos ensaios ecotoxicológicos é o da avaliação da toxicidade de agentes químicos visando a conhecer uma de suas características

inerentes, a toxicidade, e, a partir desse conhecimento, estimar, juntamente com outras informações ecotoxicológicas, seu potencial de risco e/ou seu nível de periculosidade ao ambiente.

Há a necessidade de proceder à análise crítica quanto à escolha dos métodos disponíveis para os diferentes objetivos dos trabalhos desenvolvidos, o que poderá direcionar melhor os estudos futuros. Essa análise é recomendada não só para estudos com amostras ambientais, como também para a classificação de produtos químicos, ou avaliação dos riscos que esses produtos impõem ao ambiente (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Assim, com o intuito em direcionar e facilitar a aplicação desses testes toxicológicos aos efluentes contaminados, Rubinger (2009) fez um levantamento bibliográfico e listou a comparação entre os métodos de ensaios mais usuais na avaliação toxicológica de efluentes industriais (Tabela 10).

Tabela 10: Comparação entre os métodos de ensaio mais usuais na avaliação toxicológica de efluentes industriais

| Organismo – teste                        | Tipo    | Duração do teste | Variável de resposta   | Expressão de resultados  |
|--|---------|------------------|--|--------------------------|
| Algas verdes unicelulares                | Agudo   | 72h              | Taxa de crescimento específica média                           | CENO                     |
|  | Crônico | 96h              | Diminuição de fluorescência                                    | CE(50)                   |
|  | Crônico | 96h              | Efeito algicida ou algistático                                 | CE(50)                   |
| Microcrustáceos - <i>Daphnia sp</i>      | Agudo   | 48h              | Mobilidade (capacidade nadatória) em 24h e 48h                 | CE(50)                   |
|  | Agudo   | 48h              | Imobilidade de 50% ao término de 48h                           | CE(50)                   |
|  | Crônico | 21 dias          | Número de prole, mortalidade entre os parentais                | CENO, Cex (50, 20, 10 %) |
| Microcrustáceos - <i>Ceriodaphnia sp</i> | Crônico | 7 dias           | Número de prole paternogênica, sobrevivência de fêmeas adultas | CENO                     |
| Peixes                                   | Agudo   | 96h              | Mortalidade de 100% a menor concentração de efeito             | CL(50)                   |
|  | Crônico | 7-10 dias        | Aparência e comportamento anormal                              | CL(50)                   |
|  | Crônico | 14-28 dias       | Mortalidade e aparência e comportamento anormal                | CENO                     |
|  | Crônico | 10-14 dias       | Choque e sobrevivência, aparência e comportamento anormal      | CENO                     |
| Bactérias                                | Agudo   | 15 min-2h        | Diminuição de bioluminescência                                 | CENO                     |
|  | Crônico | 2-3 dias         | Redução do número de colônias, síntese de histamina            | CENO, Cex (50, 20, 10 %) |
|  | Crônico | 30h              | Redução do número de colônias, síntese de $\beta$ - galactose  | CENO, Cex (50, 20, 10 %) |

Cex = concentração Efetiva a x% dos organismos

CE(50) = concentração do efluente que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% dos organismos aquáticos em determinado período de exposição, em %.

CL(50) = concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade) a 50% dos organismos aquáticos em determinado período de exposição, em %.

CENO = concentração do efluente que não causa efeito crônico observável em determinado período de exposição, em %.

O fator de interesse no trabalho apresentado faz referência aos ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis* e a toxicidade crônica com *Ceriodaphnia dubia*. O primeiro refere-se a uma exposição curta em altas concentrações produzidas por substâncias rapidamente absorvida pelo organismo, na qual, avalia-se a imobilidade dos organismos, sendo que estes efeitos são constatados, em geral, pela ausência de movimentos respiratórios ou falta de reação a um suave estímulo. O segundo, apresenta uma exposição repetida a pequenas concentrações e, além disso, tem um efeito acumulativo no organismo. Os efeitos avaliados na toxicidade crônica são, em geral, sobrevivência e reprodução para invertebrados (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

A avaliação da toxicidade realizada em laboratório, independente do organismo utilizado para o teste, requer condições ambientais específicas, como pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), dureza da água, fotoperíodo, duração do teste, etc. Nesses ensaios, os organismos-teste são expostos a várias concentrações da amostra a ser testada em soluções contidas nos frascos-teste por determinado período de tempo. Em todos os ensaios são utilizados frascos-controle (somente água de diluição), nos quais se avalia a viabilidade do lote de organismos expostos. Após o período de teste verifica-se o efeito da amostra sobre alguns parâmetros biológicos, como mortalidade, crescimento, reprodução, comportamento dos organismos, dentre outros.

Os efeitos observados são analisados estatisticamente e os resultados são expressos em unidades numéricas, tais como CE(50) (Concentração mediana Efetiva que imobiliza 50% dos organismos-teste - invertebrados) e CENO (Concentração de Efeito Não Observado) (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

### 3.7.1. Bioensaio da toxicidade aguda com *Daphnia similis*

A *Daphnia similis* (Figura 10) pertence à subordem *Cladocera*, quantitativamente um dos mais importantes organismos nos corpos hídricos superficiais. São organismos filtradores, com ciclo de vida curto, e com reprodução por partenogênese, com desenvolvimento direto no interior das fêmeas por diversas gerações. A população natural na maior parte do ano é constituída por fêmeas. O número de óvulos geradores de filhotes varia com a espécie, sendo dependente de fatores como quantidade e qualidade do alimento, temperatura, OD e presença de agentes químicos. Quando estes fatores entram em descompensação, as fêmeas são induzidas a gerar indivíduos machos (efípios) para fecundação dos ovos.



Figura 10: *Daphnia similis* (Crustacea:Cladocera)

Fonte: Arquivo CQMA

Além disso, a *Daphnia similis* é um organismo bem sensível e quando colocada em contato com as águas detectam o sinergismo que as substâncias nela dissolvidas possam atuar no organismo.

Os testes de toxicidade aguda são experimentos de curta duração que proporcionam rápidas respostas na estimativa dos efeitos tóxicos dos produtos químicos sobre organismos aquáticos. Os resultados obtidos no teste permitem calcular a concentração que causa efeito adverso em 50% dos organismos testados durante um período de tempo predeterminado, que varia entre 24 a 96 horas. Geralmente, para invertebrados, calcula-se a CE(50), concentração média efetiva que imobiliza 50% dos organismos-teste e expressa em termos de concentração da substância-teste e tempo de duração do teste. O nível de efeito de 50% está relacionado à resposta mais reprodutível e, portanto, pode ser estimada com maior confiança. A CE(50) pode ser determinada por diferentes métodos estatísticos.

Os testes desta natureza disponibilizam informações básicas para outros estudos mais criteriosos como os testes de toxicidade crônica e avaliação de risco ecotoxicológico (LOMBARDI, 2007).



O ensaio de toxicidade aguda tem sua normalização estabelecida por Standard Methods (CETESB, 1991) sendo os micro-crustáceos alimentados com a micro-alga *Pseudokirchneriella subcapitata* (Figura 11).

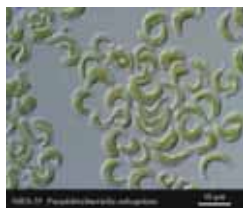


Figura 11: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
Fonte: Arquivo CQMA

### 3.7.2. Bioensaio da toxicidade crônica com *Ceriodaphnia sp*

No ambiente aquático, devido a fatores de diluição, em geral, os organismos são expostos a níveis subletais dos poluentes, a menos que estejam em local cujas concentrações de contaminantes possam causar efeitos agudos. Esta exposição dos organismos ao agente químico, em níveis subletais, pode não levar à morte do organismo, mas pode causar distúrbios fisiológicos e/ou comportamentais a longo prazo. Esses efeitos não são detectados em testes de toxicidade aguda, sendo necessário o uso do teste de toxicidade crônica, o qual permite avaliar os efeitos adversos mais sutis aos organismos expostos.

Para avaliações rápidas de toxicidade crônica de efluentes, pesquisadores da entidade americana de controle ambiental - United States Environmental Protection Agency (USEPA) desenvolveram quatro testes, de curta duração (menor ou igual a 7 dias) para substituir os tradicionais testes de toxicidade crônica. O principal teste em amostras ambientais (água e efluentes líquidos) a ser considerado neste trabalho, sendo um dos mais difundidos mundialmente, é o teste semi-estático com duração de 7 dias de sobrevivência e reprodução utilizando *Ceriodaphnia dubia* (MOUNT; NORBERG, 1984; ARAGÃO; ARAÚJO, 2006) (Figura 12).



Figura 12: *Ceriodaphnia dubia* (Crustacea: Cladocera)  
Fonte: Arquivo CQMA



A *Ceriodaphnia dubia* é um micro-crustáceo empregado para avaliar efeitos tóxicos crônicos onde se prevê a presença de vida aquática. Na natureza encontra-se em lagos de água doce. Em laboratório as criações são empregadas como alimento para a criação de larvas, teste de toxicidade e ainda na indústria para alimentação de peixes ornamentais.

O ensaio visa empregar esse micro-crustáceo como organismo indicador, sendo que os testes de toxicidade são feitos com sete dias de duração com o intuito de avaliar a toxicidade crônica de efluentes líquidos industriais ou domésticos, lixiviado de resíduos sólidos e águas subterrâneas.

O teste de toxicidade crônica é um experimento de longa duração em relação ao teste de toxicidade aguda com a *Daphnia sp.* Esse teste estuda os efeitos não letais nos organismos aquáticos, a partir da sua exposição prolongada a concentrações subletais. Estes efeitos são geralmente avaliados através de análises específicas (histológicas, hematológicas, comportamentais, etc.), utilizadas para a detecção de alterações crônicas, tais como: distúrbios fisiológicos, deformidades em tecidos somáticos e/ou gaméticos, alterações no crescimento e reprodução do organismo, dentre outras (LOMBARDI, 2007).

O termo crônico refere-se ao período de duração do teste, sendo definido como uma exposição maior que 10% em relação à duração da vida do organismo, pois, uma substância pode se acumular no organismo, causando efeitos que não são vistos em exposições mais curtas. Por exemplo, um teste de 7 dias com *Ceriodaphnia dubia* é sensível e satisfaz a exigência de exposição a todos os estágios de vida desse organismo (embrião a embrião) (COONEY, 1995).

Com isso, ao final de um ensaio de toxicidade crônica estimam-se os efeitos de uma substância na reprodução, no crescimento e/ou na sobrevivência de uma espécie por um período prolongado de tempo. Com este tipo de teste estimam-se a maior concentração que não causa efeito aos organismos-teste (CENO) e a menor concentração que causa efeito estatisticamente significativo nos organismos-teste (CEO). O valor crônico (VC) é obtido pela média geométrica entre CEO e CENO. Essa metodologia vem sendo utilizada desde a publicação desse método elaborado por USEPA em 1989. Para calcular estes resultados utilizam-se testes estatísticos

apropriados para comparação de cada nível de concentração em relação ao controle (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

### **3.8. Trabalhos Anteriores**

Neste item, são demonstrados trabalhos referentes à remoção de metais ou substâncias tóxicas de efluentes industriais mediante a utilização de compostos naturais como argilominerais, turfas orgânicas e carvões ativados. Contudo, os efluentes industriais mesmo após o tratamento com esses compostos, podem apresentar níveis de toxicidade a biota. Para melhor confiabilidade são empregados ensaios biológicos para garantir a inocuidade dos efluentes. Assim, também são apresentados outros autores que estudaram a utilização de bioensaios para avaliar a toxicidade de efluentes industriais.

Aguiar (2002) utilizou aluminossilicatos (argilominerais) na remoção de metais pesados de rejeitos industriais, trabalhando com parâmetros como pH e concentração de metais, obtendo a partir disso, bons resultados na extração de metais.

No mesmo seguimento, referente à remoção de substâncias tóxicas, Claudino e Minozzo (2000) obteve carvão ativado a partir da turfa e utilizou esse composto para remoção de fenol de efluentes.

Petroni (2004), por sua vez, estudou o comportamento de colunas de turfa do estado de Santa Catarina - Brasil para a remoção de cádmio e zinco, observando o pH da solução e a interferência de outros íons disponíveis na solução.

A utilização da turfa na remoção de metais pesados no processo de mineração foi avaliado por Franchi (2004) e conseqüentemente foi obtido resultados positivos na remoção do metal chumbo, cobre e cádmio.

Para argilominerais como montmorilonita e caulina, Silva (2005) obteve remoção do metal chumbo (II), verificando principalmente os parâmetros pH e tempo de contato.

Em relação à biotoxicidade, Zagatto e Bertoletti (2006) apresentaram estudos avançados referente a utilização de ensaios biológicos na avaliação da toxicidade de efluentes industriais.

A avaliação do potencial de adsorção de chumbo (II) por carvão ativado, estudado por Bueno e Carvalho (2007), verificou o tempo de contato de equilíbrio da adsorção e a influência da temperatura no processo adsorptivo.

Blumer e Oliveira (2008) também estudaram a eficiência da remoção de cromo de efluente mediante o uso de argilominerais, no qual observou considerável adsorção do cromo pelo argilomineral montmorilonita.

Rubinger (2009) estudou o comportamento dos micro-crustáceos *Daphnia sp* e *Ceriodaphnia sp* para avaliar a toxicidade de efluentes industriais.

#### 4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Foram pesquisadas quatro áreas para o estudo vigente. As três primeiras áreas referentes à obtenção de compostos naturais, além do carvão natural obtido comercialmente, e a quarta área referente à região da coleta do efluente industrial.

##### 4.1. Argila do Vale do Paraíba (VP)

A argila (VP) utilizada como material de estudo faz parte da área central da Bacia de Taubaté (Figura 13) a qual compreende as regiões de Jacareí, Taubaté, Tremembé e Pindamonhangaba. A parte da Bacia explorada é formada por regiões deprimidas que compõem as sub-bacias de Eugênio de Melo, Jacareí, Pindamonhangaba e Taubaté. Os sedimentos desta região são de origem continental e de idade cenozóica. A partir desse processo sedimentar, três grandes sequências deposicionais são encontradas: Tremembé, Taubaté e Paraíba do Sul (SAAD, 1990).

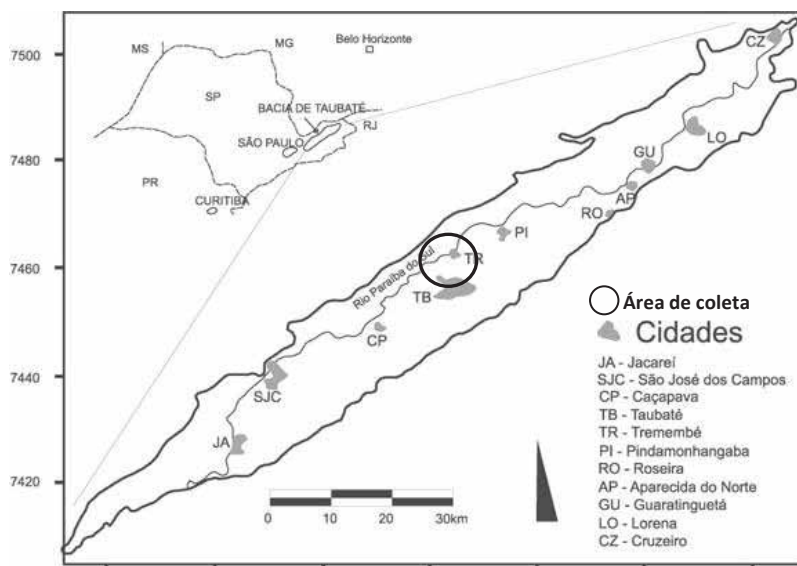


Figura 13: Localização da área de estudo da argila VP na Bacia de Taubaté (CARVALHO et al., 2011)

Segundo Saad (1990), alguns sistemas deposicionais são encontrados na região, entre eles o sistema lacustre das sequências Tremembé-Taubaté (argilas clarificantes, folhelhos oleígenos), o sistema fluvial meandrante da sequência Taubaté (areias e argilas, estas últimas para uso cerâmico), os sistemas fluviais entrelaçado e meandranes da parte inferior da sequência Paraíba do Sul (cascalhos e areias; argilas para cerâmicas branca e refratária) e o sistema fluvial meandrante

da parte superior da sequência Paraíba do Sul (areias e cascalhos; argilas para usos cerâmicos e industriais; turfa). Além disso, na região de Taubaté e Pindamonhangaba, a qual se encontra sobre a bacia de Taubaté, são encontrados depósitos de xistos betuminosos. Esses xistos associados com a argila da região apresentam uma coloração esverdeada contendo esmectitas, illitas e caulinitas.

Essa argila foi retirada da porção referente à Formação Tremembé. A partir de dados de sondagens e afloramentos, as principais litofácies reconhecidas na Formação Tremembé compreendem: argilitos verdes maciços, ritmitos de folhelhos e margas, dolomitos e arenitos (RICCOMINI et al., 2004). As profundidades referentes à extração desse material foram entre 13,00 m e 15,50 m aproximadamente e entre 21,0 e 22,60 m, sendo que essas litologias são caracterizadas pela presença de camadas de argilas esmectíticas verdes. A Formação Tremembé é constituída predominantemente por folhelhos argilosos de coloração cinza a preto, laminados, folhelhos papiráceos betuminosos cinza a preto, argilas esmectíticas verdes e lamitos seixosos esverdeados (FREITAS, 2007).

A diversidade de matéria-prima encontrada nesses sistemas são importantes para a região tanto em relação ao ponto de vista econômico (geração e extração de hidrocarbonetos, além da exploração comercial de argilominerais com vistas à sua aplicação industrial), quanto ao acadêmico.

#### **4.2. Argila de Rio Claro / Ajapí (A)**

A argila (A) utilizada foi retirada da antiga mineração Tutte, localizada no Distrito de Ajapí na região de Rio Claro - SP (Figura 14).

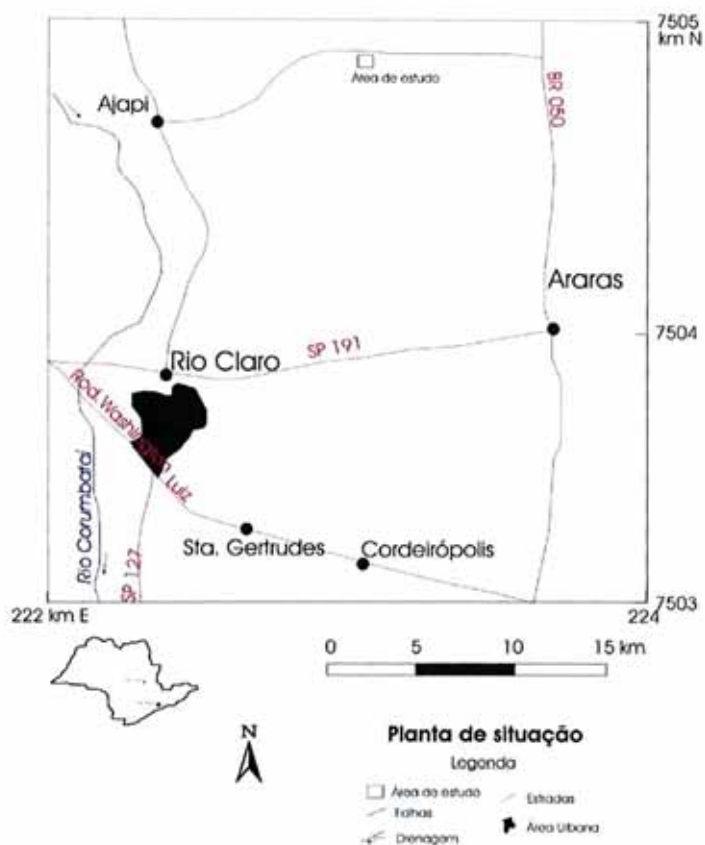


Figura 14: Localização da área de estudo da argila A na Bacia do rio Corumbataí (BONINI, 2004)

O local no qual a argila foi retirada pertence à Formação Corumbataí e o local é constituído por camadas, estratos e lâminas de argilitos, siltitos e arenitos (Figura 15). Do ponto de vista mineralógico o argilomineral dominante na área é a montmorilonita, seguida da illita e caulinita (CHRISTOFOLETTI, 2003).



Figura 15: Frente da lavra da Mina Tutte e sucessão de siltitos e argilitos em afloramento da Formação Corumbataí (BONINI, 2004)

Segundo Landim (1967), a Formação Corumbataí é dividida em uma sequência superior com grande variação lateral apresentando cor vermelho-arroxeadado devido a características da intercalação de leitos carbonáticos, coquinas, e principalmente, argilitos, siltitos argilosos e arenitos siltosos e finos; e outra sequência inferior à qual é constituída por siltitos cinza-escuro a preto, argilitos e folhelhos cinza-escuro a roxo.

Em relação aos estudos na região da Formação Corumbataí, Ramos e Formoso (1975) identificaram como principais argilominerais a illita, clorita, interestratificados illitas-montmorilonitas, caulinitas e vermiculita.

#### **4.3. Turfa da Região de Conchal - Rio Mogi-Guaçu**

A turfa utilizada no trabalho é oriunda da região de Conchal - SP, nas proximidades do rio Mogi-Guaçu. As turfeiras da região estão relacionadas a um ambiente fluvial, ocorrendo na planície de inundação do rio Mogi ao longo da época holocênica. Estas turfeiras apresentam de 20 a 2000 hectares e espessuras que variam de 1 a 3 metros de profundidade, podendo chegar a 8 metros em algumas áreas da bacia hidrográfica e em meandros abandonados. Em geral, essas turfas são fibrosas a hêmicas, com teor de cinza superior a 20% (OLIVEIRA, 2002).

O Relatório Zero (1999) referente ao diagnóstico da bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu, aponta que a área onde foi coletada a turfa se encontra no Alto Mogi (Figura 16). Segundo IBGE (1974) a geologia local é compreendida pelas eras Cenozóico (formado por areias, argilas, cascalhos, arenitos e folhelhos pirobetuminosos) e Carbonífero Permiano (formado por arenitos, siltitos, diamictitos, ritmitos e mistitos). A litologia é formada por latossolos vermelho escuro orto (solos bem drenados, ácidos e materiais como argilitos, folhelhos e varvitos) e latossolos vermelho escuro fase arenosa (tendo como material de origem arenitos da Formação Bauru sem cimento calcário).

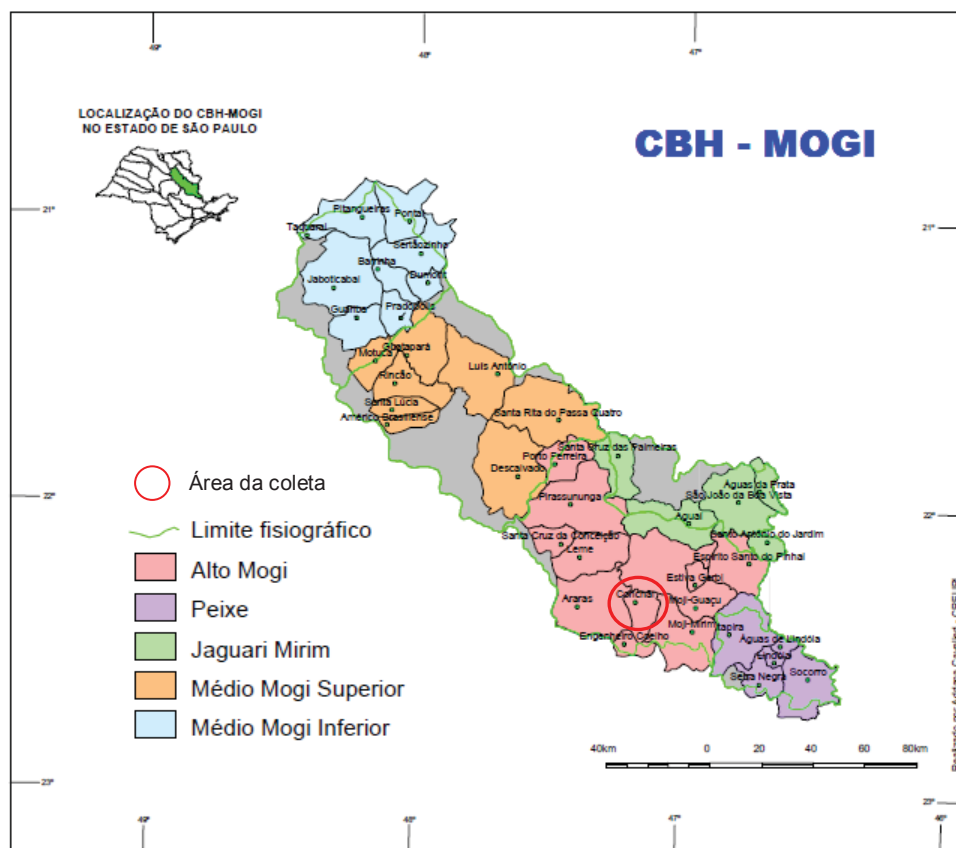


Figura 16: Localização da área de estudo da turfa na Bacia do rio Mogi-Guaçu (RELATÓRIO ZERO, 1999)

#### 4.4. Efluente Industrial e Sintético e suas Características

A amostra coletada é proveniente de uma indústria química, contextualizada no estado de São Paulo, que fabrica óxido de chumbo. O efluente gerado no processo de fabricação contém o metal pesado chumbo (Pb) em baixa concentração, além de graxas e detergentes. O chumbo presente no efluente provém das etapas de manutenção dos equipamentos utilizados, entre eles a lavagem de equipamentos e utensílios que fazem parte do processo de fabricação, assim como da higienização das mãos dos operadores mediante a utilização de um detergente biodegradável para a remoção da sujeira.

Em relação à amostra sintética, preparou-se uma solução padronizada contendo 2,42 mg/L de Pb na forma iônica, tendo como finalidade a comparação entre um efluente complexo (industrial) e um efluente sintético padronizado (laboratório). Esse procedimento foi realizado no laboratório de Bioquímica e Microbiologia Aplicada situado na UNESP/Rio Claro.



## 5. MATERIAL E MÉTODOS

As etapas do projeto são apresentadas na Figura 17, destacando-se a seção de material e métodos da dissertação.

### 5.1. Etapas do Projeto

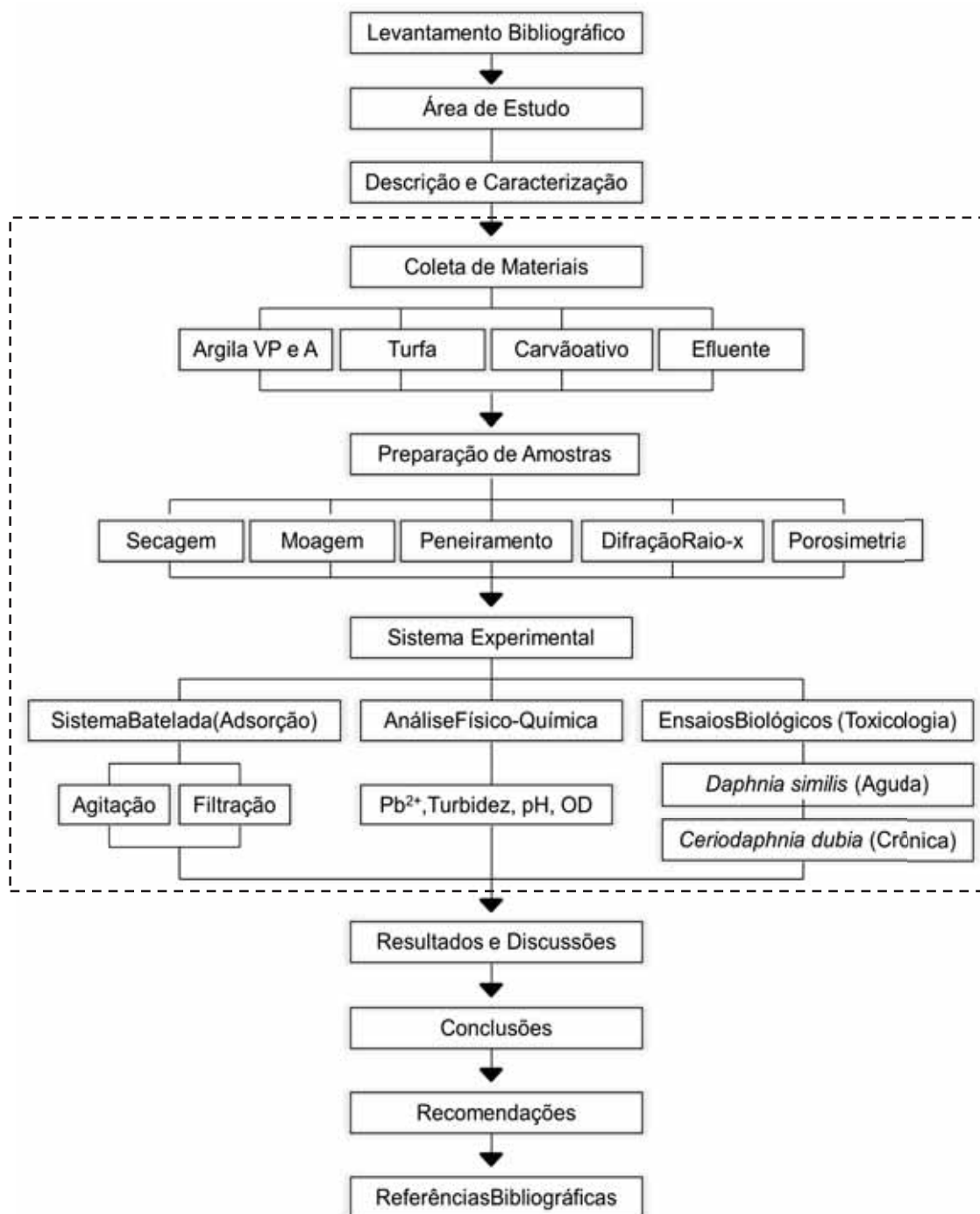


Figura 17: Etapas do projeto

## **5.2. Coleta de Materiais**

A argila (A), argila (VP) e a turfa foram coletadas em campo conforme apresentado nas áreas de estudo discutidas anteriormente. O carvão em pó ativado foi adquirido comercialmente por meio do fornecedor Synth para fins comparativos.

O efluente industrial foi coletado a uma temperatura de 25°C e resfriado em frascos hermeticamente fechados a uma temperatura de aproximadamente 4°C até a realização dos testes em banho finito, físico-químicos e de toxicidade. O efluente sintético foi preparado em laboratório e armazenado a uma temperatura de 25°C e em frascos hermeticamente fechados até a realização dos testes em banho finito e físico-químicos.

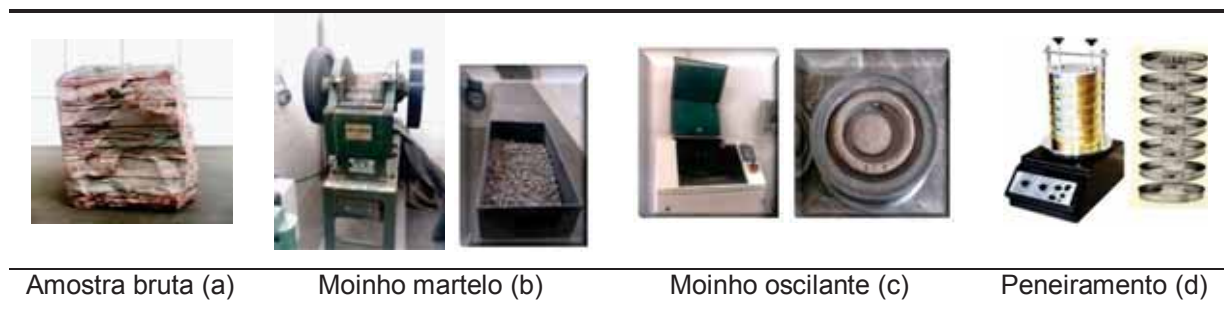
## **5.3. Preparação das Amostras (Moagem, Secagem, Peneiramento, Difração Raio-x e Porosidade)**

### **5.3.1. Moagem, secagem, peneiramento**

Primeiramente, as amostras (Quadro 1 (a)) de argila (A) e argila (VP) passaram por um processo de moagem em moinho martelo (Quadro 1(b)) (britador de mandíbula) atingindo uma granulometria média de 2,5 a 5,0 mm. Posteriormente esse material foi moído em moinho oscilante de aço (Quadro 1 (c)), atingindo uma granulometria passante 100% na malha 200 mesh. A turfa retirada em campo estava destorroada. Em seguida, as argilas e a turfa foram secas a 60°C por um período de 24 horas, com o intuito de retirar a umidade. Após esse processo, as amostras foram peneiradas nas malhas de 50, 100 e 200 mesh (Quadro 1 (d)), (0,297; 0,149 e 0,074 mm de diâmetro) segundo classificação da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Utilizou-se a amostra passante na peneira de 200 mesh para a realização do experimento (banho finito, difração raio-x e porosidade). A preparação das amostras foi realizada no Departamento Petrologia e Metalogenia (DPM), da UNESP – Campus de Rio Claro.

A sequência do processo de preparação das amostras de argila é representado no Quadro 1.

Quadro 1: Sequência da preparação das amostras de argila (A) e (VP)



### 5.3.2. Difração raio-x

A difração raio-x é usada para obter-se características importantes sobre a estrutura de um composto cristalino qualquer, seja este composto inorgânico ou orgânico. Estas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, teremos várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios-x interagem com os elétrons da rede cristalina e serão difratados. Com o uso de um dispositivo capaz de detectar os raios difratados, é traçado um desenho da rede cristalina, sendo essa rede uma forma da estrutura gerada pelo espalhamento que refletiu e difratou os raios x. Com isso é possível analisar a difração.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina (equivalente a uma impressão digital da substância cristalina) (CULLITY, 1978).

A partir disto, a difração raio-x das argilas foi realizada com as amostras peneiradas utilizando-se de peneira ABNT de malha 200 mesh, sendo em seguida misturadas com água para a preparação de uma pasta, que foram depositadas sobre lâminas de vidro jateado, formando uma delgada película sobre o vidro. Após o preparo das seções, estas foram deixadas em repouso até a película de argila ficar totalmente seca, para a realização da difração raios-x.

Para a difratometria, foi utilizado difratômetro de raio-x da marca Siemens D5000 (Figura 18), com medidas realizadas utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\text{WL}=1,54056$  Å). O ângulo  $2\theta$  de início foi de  $3^\circ$  e de término foi de  $67^\circ$ , com passo de 1 segundo

e tamanho do passo de  $0,050^\circ$ . O tempo total de cada análise foi de 21'20", e a corrente empregada de 25 mA a uma voltagem de 35 kV. As análises foram realizadas no Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM), da UNESP – Campus de Rio Claro. Para a interpretação posterior utilizou-se do software EVA 2.0, com tratamento das imagens pelo software X' Pert Highscore Plus, para viabilizar sua utilização na suíte de aplicativos Corel Draw X5, durante a preparação das figuras correspondentes aos dados obtidos.

Imediatamente após a execução da difratometria nas amostras totais normais, a seção utilizada foi colocada em atmosfera de etilenoglicol por aproximadamente 48 horas, pelo fato de este composto propiciar uma expansão do retículo cristalino, da ordem de 1 a 2 Å, dos minerais do grupo das esmectitas ou montmorilonita, de acordo com a sua composição ou tipo, possibilitando a detecção deste composto nas amostras. Para esta análise, o ângulo  $2\theta$  de início foi de  $3^\circ$  e de término foi de  $37^\circ$ , com passo de 1 segundo, tamanho do passo de  $0,050^\circ$ , corrente empregada de 25 mA e voltagem de 35 kV.



Figura 18: Difração raio-x

### 5.3.3. Porosidade

Materiais porosos com complexa estrutura porosa interna têm sido muito usados na ciência e indústria como suportes para catalisadores heterogêneos, adsorventes na separação de gases e de contaminantes, como meios cromatográficos, entre outros. O desempenho destes materiais nas diversas aplicações depende fortemente da estrutura interna dos poros de cada material (RIGBY et al., 2004).

A construção de isotermas de adsorção e dessorção é de fundamental importância para se obter informações sobre a estrutura porosa de um sólido, pois sua forma revela detalhes sobre as características do material (GREGG; SING, 1997) e seu formato é função da porosidade do sólido. Além disso, para entender melhor um processo físico específico é necessário conhecer detalhadamente a geometria interna e a topologia de rede de poros interna de cada material.

Segundo Rigby et al. (2004), a maioria dos materiais porosos utilizados na indústria são mesoporosos (2 a 50 nm), e possuem poros bem abaixo da resolução possível com a tomografia de raios-x. Em contraste, as técnicas mais convencionais, como adsorção de nitrogênio e porosimetria de mercúrio podem ser usadas para a caracterização ou para fins comparativos mediante estudos quantitativos destes materiais.

Desta maneira, as análises de porosidade de carvão, argila (VP), argila (A) e turfa basearam-se nas características físicas dos materiais, incluindo área superficial BET e Langmuir, volume e diâmetro de poros as quais foram medidas via adsorção de N<sub>2</sub> (g) no analisador ASAP 2020 – Accelerated Surface Area ADN Porosimetry System – Micromeritics a 77 K (- 196°C) em nitrogênio líquido (Figura 19). Esse equipamento está localizado no Departamento de Mecânica da Universidade de São Paulo (USP) - São Carlos/SP.



Figura 19: Porosímetro de nitrogênio

Para verificação do equipamento foram realizados experimentos com o material de referência sílica-alumina.

Para análise de porosidade foram utilizadas massas iguais de diferentes amostras. Iniciaram-se todos os experimentos utilizando-se 0,500 g para carvão, turfa, argila (A) e argila (VP). As amostras passaram por duas etapas de preparação: a primeira etapa foi a secagem em estufa por 12 horas e a segunda etapa foi a retirada dos gases adsorvidos no interior das partículas (etapa de degaseificação ou DEGAS).

Na segunda etapa, para cada material, aplicaram-se condições de teste diferentes para que não ocorresse a degradação ou qualquer outra interferência na amostra. Para verificar o início de degradação de cada amostra foram feitos ensaios em uma balança termogravimétrica. As amostras foram submetidas a razões de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$ . A etapa de degaseificação foi feita no próprio porosímetro e utilizou-se o software do equipamento. A programação está descrita a seguir.

Para o carvão, a turfa, a argila (A) e argila (VP), fez-se o aquecimento da amostra a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $120^{\circ}\text{C}$ ; em seguida, iniciou-se a evacuação (vácuo restrito) a uma taxa de  $10 \text{ mmHg s}^{-1}$  até  $1 \text{ mmHg}$ ; mudou-se para vácuo não restrito na mesma taxa até  $10 \text{ }\mu\text{mHg}$ , ficando nestas condições por 30 min; logo após iniciou-se aquecimento na taxa de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $170^{\circ}\text{C}$ . O experimento permaneceu nesta temperatura por 24 horas.

Condições da análise: iniciou-se a evacuação da amostra (vácuo restrito) a uma taxa de  $5 \text{ mmHg s}^{-1}$  até  $5 \text{ mmHg}$ ; em seguida mudou-se para vácuo não restrito na mesma taxa até  $10 \text{ }\mu\text{mHg}$ , ficando nestas condições por 6 min. Aplicou-se então uma programação para 37 pontos de  $P / P_0$  - razão entre pressão aplicada (P) e pressão de vapor de saturação do adsorvido ( $P_0$ ), neste caso o  $\text{N}_2$  - sendo 24 pontos na adsorção e 13 pontos na dessorção.

#### **5.4. Sistema em Banho Finito**

Os ensaios em batelada para avaliar a eficiência de remoção do chumbo (Pb) no efluente industrial químico e no efluente sintético foram realizados por meio do método banho finito (batelada), o qual levou em consideração parâmetros como o pH, o tempo de contato ( $T_c$ ), a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), a quantidade de material adsorvente (%), a rotação por minuto (rpm) e a concentração de chumbo (mg/L) na

amostra bruta. Os experimentos ocorreram no Laboratório de Bioquímica e Microbiologia Aplicada da UNESP/Rio Claro - SP da seguinte maneira:

Primeiramente, pesou-se 1 g de cada composto em balança analítica de alta precisão. Colocou-se cada composto em frascos erlemeyer e foi adicionado 100 ml de efluente industrial em cada frasco (1% de composto nos frascos com o efluente). Foram preparadas combinações (1g composto/100 ml efluente) para cada intervalo de tempo (15 min.; 30 min.; 1 h; 3 hs; 8 hs e 24 hs). Posteriormente, vedaram-se os frascos e agitou-se a 200 rpm em shaker (Ma 410/E - Marconi) a uma temperatura controlada de 25 °C (Figura 20).

O procedimento anterior foi realizado novamente para o efluente sintético.



Figura 20: Agitação em shaker

### 5.5. Análise Físico-Química

Um dos métodos difundidos para análises de alguns elementos com baixo potencial de ionização, como metais de álcali ou de elementos metais alcalinos terrosos, é a Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma de Argônio Indutivo (ICP-OES). Na ICP-OES a amostra atomizada é fornecida com energia térmica, a qual é capaz de colocar átomos em estado excitado e ionizados. Assim, tendo como finalidade a quantificação referente ao elemento chumbo (Pb), esse método é indicado para avaliar e comprovar a existência de chumbo nas amostras,



pressupondo, desta maneira, tal metodologia adequada e suficiente para alcançar os objetivos propostos.

Desta maneira, as análises referentes ao elemento chumbo (Pb) foram realizadas segundo os Standard Methods (APHA, 2005). O metal das amostras foi analisado no Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP/Rio Claro - SP mediante a utilização do equipamento de Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma de Argônio Indutivo (ICP-OES) (Figura 21).

Foi utilizado o pHmetro 827 pH lab para medir o pH inicial do efluente e após o tratamento com os compostos naturais.

O OD e a condutividade também foram parâmetros medidos para a realização dos testes biológicos (Figura 22).

Após o sistema em batelada (1% (composto); 3 horas (Tc); 25 °C; agitação á 200 rpm) o sobrenadante foi filtrado em filtro 0,45 Millipore e foi feita análise de Unidade Nefelométrica de Turbidez (UNT) (Figura 23) do efluente tratado.



Figura 21: ICP-OES



Figura 22: pH e OD



Figura 23: Turbidez

## 5.6. Ensaio Biológicos (Toxicidade)

No item 5.6.1. descreve-se as análises de toxicidade aguda e crônica mediante a utilização dos micro-crustaceos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, respectivamente.

### 5.6.1. Análise da toxicidade utilizando bioensaios com *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*



#### 5.6.1.1. Micro-crustáceo *Daphnia similis*

Para avaliar a toxicidade aguda com o micro-crustáceo *Daphnia similis*, o teste foi executado em duas etapas. Em etapa preliminar, verificou-se a sobrevivência dos organismos e estabeleceu-se o intervalo de concentrações a ser utilizado no teste definitivo, sendo realizado em um período de 24 horas. No teste preliminar foi determinado o intervalo de concentrações delimitado pela menor concentração que causa imobilidade a 100% dos organismos e a concentração mais elevada na qual não se observa imobilidade dos organismos. A partir dos dados obtidos previamente, foi feito o teste definitivo no qual se determinou a CE(50) realizado em um período de 48 horas. A CE(50) determinou a concentração letal a 50% dos indivíduos no período do teste.

A amostra de efluente utilizado no experimento foi coletada na indústria química de Rio Claro em agosto de 2012. Para a realização do teste, foram utilizados organismos de *Daphnia similis* jovens de 6 a 24 horas de idade. Ao início do ensaio, foram medidos os valores das variáveis de pH 7 a 7,6 e de dureza 40 a 48 mg/L (ABNT, 2009). Foram providenciadas inicialmente três diluições das amostras e colocadas em tubos de ensaio num volume final de 10 mL em quadruplicatas, colocando-se 5 indivíduos jovens em cada tubo num total de 20 indivíduos para cada diluição (Figura 24). O ensaio foi incubado durante 48 horas na incubadora de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), à temperatura de  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , na ausência de luz e sem alimentação. Após 48 horas, observou-se o número de organismos móveis.

Vale ressaltar que, valores de OD inferiores a 1 mg/L e pH fora da faixa de 5 a 9 podem interferir no resultado do ensaio.



Figura 24: Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis*

Os resultados dos ensaios foram colocados no programa estatístico Spearman Karber para calcular o CE(50), 48 horas, que significa: concentração nominal do agente tóxico no início do ensaio, que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% dos organismos em 48 horas de exposição, nas condições de ensaio. Os resultados obtidos de CE(50), 48 horas, foram transformados em Unidades Tóxicas (UT) obtida mediante da Equação 9:

$$UT = 100/ CE(50); \quad (48 \text{ horas}) \qquad \text{Equação 9}$$

#### 5.6.1.2. Micro-crustáceo *Ceriodaphnia dubia*

No teste de toxicidade crônica utilizando *Ceriodaphnia dubia* foi preparado uma série de soluções-teste, sendo que para cada concentração utilizaram-se 10 réplicas, colocando-se 25 mL da solução-teste em cada recipiente-teste com alimento (Figura 25). O ensaio foi mantido de  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  por 7 dias, com fotoperíodo de 16 horas (claro) / 8 horas (escuro). As soluções-teste foram renovadas a cada 48 horas, sendo que a cada renovação, os organismos foram alimentados com suspensão algal de *Pseudokirchneriella subcapitata* e alimento composto nas condições estabelecidas na norma da CETESB L5.018 (1991).

Na renovação das soluções-teste, o número de organismos adultos sobreviventes e o número de neonatos vivos em cada recipiente-teste foram registrados. O ensaio terminou quando 60% ou mais das fêmeas adultas sobreviventes no controle produziu no mínimo 15 organismos jovens, não ultrapassando o oitavo dia. As variáveis pH, OD e dureza foram monitoradas ao longo do ensaio, lembrando que valores de OD inferiores a 3 mg/L e pH fora da

faixa de 5 a 9 poderiam interferir no resultado final. Os resultados só foram considerados válidos quando, ao término do período de ensaio, a mortalidade dos organismos adultos no controle não excedeu 20% e o número médio de organismos jovens produzidos por fêmea no controle foi igual ou maior que 15, conforme a ABNT (2011).



Figura 25: Teste de toxicidade crônica com *Ceriodaphnia dubia*

Para avaliar os resultados, utilizou-se o programa estatístico TOXSTAT 3.5, no qual foram observadas a mortalidade (Prova exata de Fischer) e a natalidade dos indivíduos (Teste de Qui-Quadrado; Teste de Bartlett e Teste de Williams) e obtiveram-se os dados da CENO, do VC e da CEO.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa, são apresentadas as análises de difração raio-x das amostras de argila A e VP, a porosidade das amostras de argila A e VP, turfa e carvão ativado, as análises físico-químicas e as análises biológicas.

### 6.1. Análises de Difração Raio-x (Mineralogia) e Porosidade das Amostras de Argila A e VP, Turfa e Carvão Ativado

#### 6.1.1. Difração raio-x

Em relação a argila A (Figura 26), os picos principais de montmorilonita (Mnt) e quartzo (Qtz) foram reconhecidos nas amostras analisadas (em vermelho). Para a confirmação da presença de argilas expansíveis, as lâminas foram posteriormente submetidas a uma atmosfera de etilenoglicol. Posteriormente, comparando a amostra total normal em comparação à amostra após a etilenoglicolação (em azul), notou-se o deslocamento do pico em  $2\theta = 6^\circ$  da montmorilonita (Mnt) em  $d=14,7 \text{ \AA}$  para  $16,8 \text{ \AA}$ , expansão essa provocada pela atmosfera de etilenoglicol, e característica dos argilominerais do grupo das esmectitas. Finalmente, comparou-se a amostra total normal, a etilenoglicolada e a pós-queima (em verde), sendo que houve pouca variação dos picos na quantificação do espaçamento no retículo cristalino, descartando a presença de caulinita e de carbonatos na composição do material.

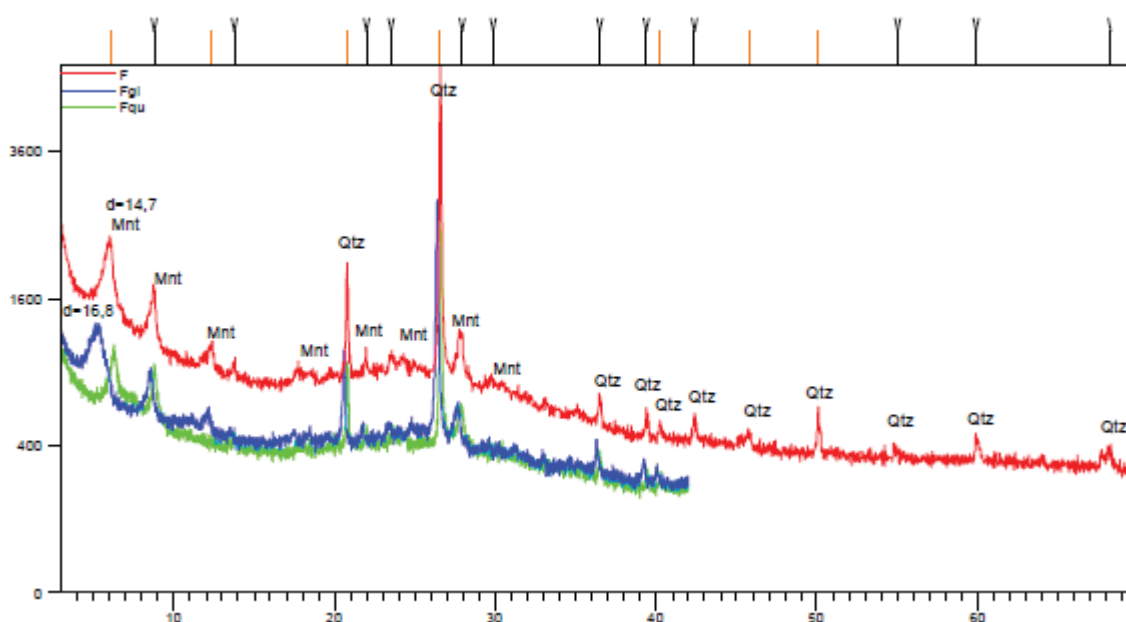


Figura 26: Difração raio-x para a argila A

Na análise difratométrica da amostra de argila VP (Figura 27), foram constatados picos principais de caulinita (Kln) e illitas (III) (em vermelho). Para descartar a hipótese da presença de argilas expansíveis, as lâminas foram posteriormente submetidas a uma atmosfera de etilenoglicol. A confirmação da presença de caulinita foi comprovada pela queima do material (em verde) após a qual os picos referentes a este mineral desapareceram. Comparando a amostra total normal em relação à amostra após a etilenoglicolação (em azul), não houve deslocamento significativo em nenhum dos picos observados, assim, descartando a presença de argilas expansíveis. Finalmente, comparando as amostras total normal, a total, a etilenoglicolada e a pós queima, notou-se que não houve deslocamento dos picos, descartando a presença de esmectitas, e que com a queima, foram subtraídos os picos da caulinita, confirmando a interpretação deste mineral.

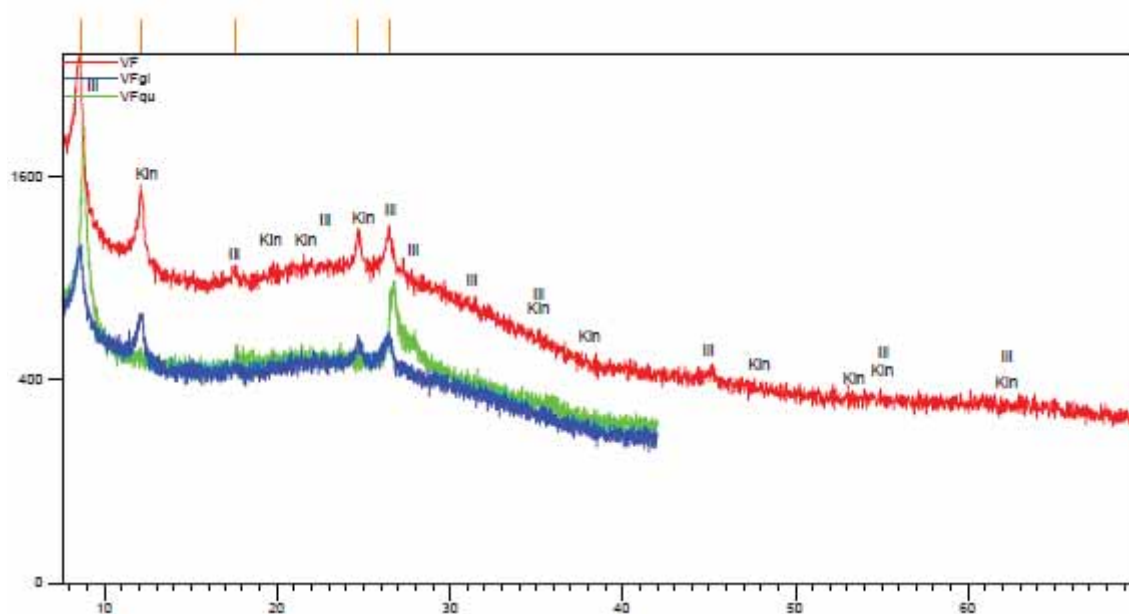


Figura 27: Difração raio-x para a argila VP

Além disso, a argila VP possui também uma pequena quantidade de caulinita, que apresenta estabilidade da estrutura neste ambiente. Na argila A, devido a presença de esmectitas, a estrutura da caulinita não se sustenta, sendo, portanto explicável a ausência deste material. A explicação é que a formação da estrutura 1:1 (ou T-O) da caulinita se dá em ambientes com drenagens ativas, com alta lixiviação, enquanto a estrutura 2:1 (ou T-O-T) é favorecida por ambientes com baixo poder de lixiviação.

Tipicamente, as illitas possuem capacidade de retenção de água e CTC moderadas, por se tratarem de minerais moderadamente eletronegativos. Em comparação, as esmectitas possuem alto poder de retenção de água e CTC, por se tratarem de minerais muito eletronegativos. Os argilominerais do grupo das illitas apresentam uma gama de composições, desde as características próximas às das esmectitas, com espaços intersticiais vagos capazes de acomodar cátions e grupos iônicos, até estruturas fixas, com um conjunto de cátions posicionados de forma a preencher os espaços interfoliares. No caso das argilas illíticas da região da Vale do Paraíba - SP, as posições entre as folhas T-O-T não se encontram todas ocupadas, provavelmente em razão do intemperismo ocorrido na região, que retirou grande parte dos elementos da estrutura original. Essa afirmação é comprovada mediante os resultados da análise de porosidade e físico-química, demonstradas nos itens 5.1.2 e 5.2.

### **6.1.2. Porosidade**

Em relação à porosidade do carvão, da turfa, da argila A e da argila VP foi estabelecido uma correlação entre a superfície de resposta e a estrutura física desses compostos mediante a técnica de porosimetria de adsorção de nitrogênio. A partir desta correlação, foram obtidos seis parâmetros físicos e suas respectivas quantificações (Tabela 11), entre eles, área superficial BET (SP), área superficial Langmuir (SP), volume de poros no processo de adsorção do nitrogênio (VP ads), volume de poros no processo de dessorção do nitrogênio (VP ds), diâmetro de poros no processo de adsorção (DP ads) e diâmetro de poros no processo de dessorção (DP ds).

Para a quantificação desses parâmetros, foram geradas isotermas para cada composto analisado, mediante a técnica de porosimetria de adsorção com nitrogênio. A partir das isotermas geradas, foram utilizadas equações específicas (Apêndice 1) para a obtenção dos parâmetros físicos mencionados anteriormente. O resultado desse processo se encontra na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros da estrutura porosa do carvão, turfa, argila A e argila VP obtidos pela técnica de porosimetria de adsorção de nitrogênio

| Material     |       | SP (m <sup>2</sup> /g)<br>BET | SP (m <sup>2</sup> /g)<br>Langmuir | VP ads<br>(cm <sup>3</sup> /g) BJH | VP ds<br>(cm <sup>3</sup> /g) BJH | DP ads<br>(Å) BJH | DP ds<br>(Å) BJH |
|--------------|-------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------|
| Carvão       | 1     | 664,4296                      | 1011,1192                          | 0,252388                           | 0,254077                          | 42,441            | 41,178           |
|              | 2     | 660,7093                      | 1007,1041                          | 0,252023                           | 0,252214                          | 42,579            | 41,468           |
|              | Média | 662,5694                      | 1009,1116                          | 0,252205                           | 0,253145                          | 42,510            | 41,323           |
| Turfa        | 1     | 19,2730                       | 30,7054                            | 0,099116                           | 0,099971                          | 176,349           | 129,901          |
|              | 2     | 19,0712                       | 30,4758                            | 0,102674                           | 0,103521                          | 183,075           | 133,261          |
|              | Média | 19,1721                       | 30,5906                            | 0,10089                            | 0,101746                          | 179,712           | 131,581          |
| Argila<br>A  | 1     | 36,1478                       | 56,7496                            | 0,144166                           | 0,144473                          | 149,332           | 134,221          |
|              | 2     | 36,9719                       | 56,9564                            | 0,147162                           | 0,147492                          | 149,122           | 134,806          |
|              | Média | 36,5598                       | 56,8530                            | 0,145664                           | 0,145983                          | 149,227           | 134,135          |
| Argila<br>VP | 1     | 105,5694                      | 164,0511                           | 0,187463                           | 0,186598                          | 78,587            | 69,546           |
|              | 2     | 107,7293                      | 165,5849                           | 0,188818                           | 0,189451                          | 78,662            | 69,740           |
|              | Média | 106,6493                      | 164,8180                           | 0,188024                           | 0,188024                          | 78,6245           | 69,643           |

\*Sp = área superficial dos poros; Vp ads = volume dos poros na adsorção; Vp ds = volume dos poros na dessorção; Dp ads = diâmetro dos poros na adsorção e Dp ds = diâmetro dos poros na dessorção.

Como observado na Tabela 11, entre todos compostos analisados, o carvão ativado apresenta grande área superficial BET e Langmuir. Essa área já era esperada segundo a literatura pesquisada. Em relação aos compostos naturais, a argila VP foi a que apresentou a maior área superficial, conseqüentemente, subentende-se que proporcionará melhores resultados na remoção do metal chumbo contido no efluente.

Em relação ao volume do poro, o carvão ativado apresentou melhores resultados, agregando maior quantidade de nitrogênio em seus poros. A argila VP, por sua vez, foi o composto natural que obteve maior volume de nitrogênio agregado em seus poros.

As medidas obtidas dos diâmetros dos poros dos compostos comprovam o resultado da área superficial dos mesmos, uma vez que esse parâmetro é inversamente proporcional à área superficial, ou seja, quanto menor o diâmetro maior será a área superficial do composto analisado.

A análise de porosimetria com nitrogênio auxilia na escolha do composto mais adequado para um estudo de remoção de substâncias iônicas mediante processo de adsorção.

## 6.2. Análises Físico-Químicas (Pb<sup>2+</sup>, Turbidez, pH, Condutividade e OD)

A avaliação da remoção do elemento chumbo, mediante o tratamento com os compostos naturais e o carvão ativado, foi realizada em dois efluentes distintos, ou seja, em um efluente industrial complexo e outro efluente sintético produzido artificialmente em laboratório.

Essas análises foram baseadas na premissa de comparar a interferência do processo adsorptivo dos compostos quando se utiliza um efluente industrial complexo contendo outros elementos além do chumbo e um efluente sintético com somente o elemento chumbo.

Em um primeiro momento, mediante o processo em batelada, foi obtido o potencial de remoção do chumbo presente no efluente industrial pelos materiais adsorventes.

Tendo como finalidade comparar o melhor resultado obtido para os compostos naturais sem tratamento químico (argila A, argila VP e turfa) com o carvão ativado, foi analisado o tempo de contato desses compostos e do carvão ativado. Os resultados do monitoramento da remoção residual do chumbo em mg/L são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Concentração residual do chumbo (mg/L) do efluente industrial mediante o tempo de contato

|                       | 0 h  | ¼ h  | ½ h  | 1 h  | 3 hs | 8 hs | 24 hs |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| <b>Carvão Ativado</b> | 1,67 | 0,01 | 0,04 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,01  |
| <b>Argila VP</b>      | 1,67 | 0,61 | 0,50 | 0,44 | 0,27 | 0,22 | 0,20  |
| <b>Argila A</b>       | 1,67 | 1,06 | 0,99 | 0,88 | 0,75 | 0,54 | 0,44  |
| <b>Turfa</b>          | 1,67 | 1,37 | 1,28 | 1,20 | 1,12 | 0,86 | 0,61  |

Obs: Batelada: 1%; 25 °C; Agitação: 200 rpm

Os dados obtidos referentes à concentração residual de chumbo do efluente industrial são melhor representados mediante a visualização da Figura 28.



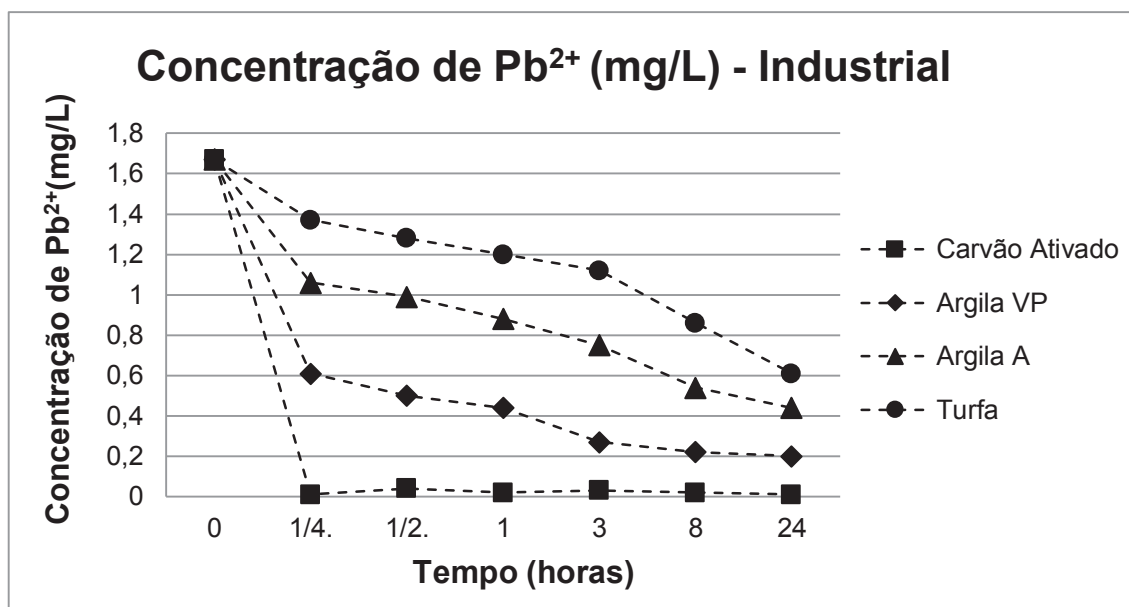


Figura 28: Concentração residual de chumbo (mg/L) do efluente industrial por tempo de contato

A Tabela 13 apresenta os resultados (em porcentagem %) do monitoramento da remoção residual do chumbo (Pb<sup>2+</sup>) do efluente industrial.

Tabela 13: Remoção percentual do chumbo (mg/L) do efluente industrial mediante o tempo de contato

|                       | 0 h | ¼ h  | ½ h  | 1 h  | 3 hs | 8 hs | 24 hs |
|-----------------------|-----|------|------|------|------|------|-------|
| <b>Carvão Ativado</b> | 0   | 99,4 | 97,6 | 98,8 | 98,2 | 98,8 | 99,4  |
| <b>Argila VP</b>      | 0   | 63,5 | 70,0 | 73,6 | 83,8 | 86,8 | 88,0  |
| <b>Argila A</b>       | 0   | 36,5 | 40,7 | 47,3 | 55,1 | 67,7 | 73,6  |
| <b>Turfa</b>          | 0   | 18,0 | 23,4 | 28,1 | 32,9 | 48,5 | 63,5  |

Obs: Batelada: 1%; 25 °C; Agitação: 200 rpm

Os dados referentes à remoção de chumbo do efluente industrial são melhor representados mediante a visualização da Figura 29.

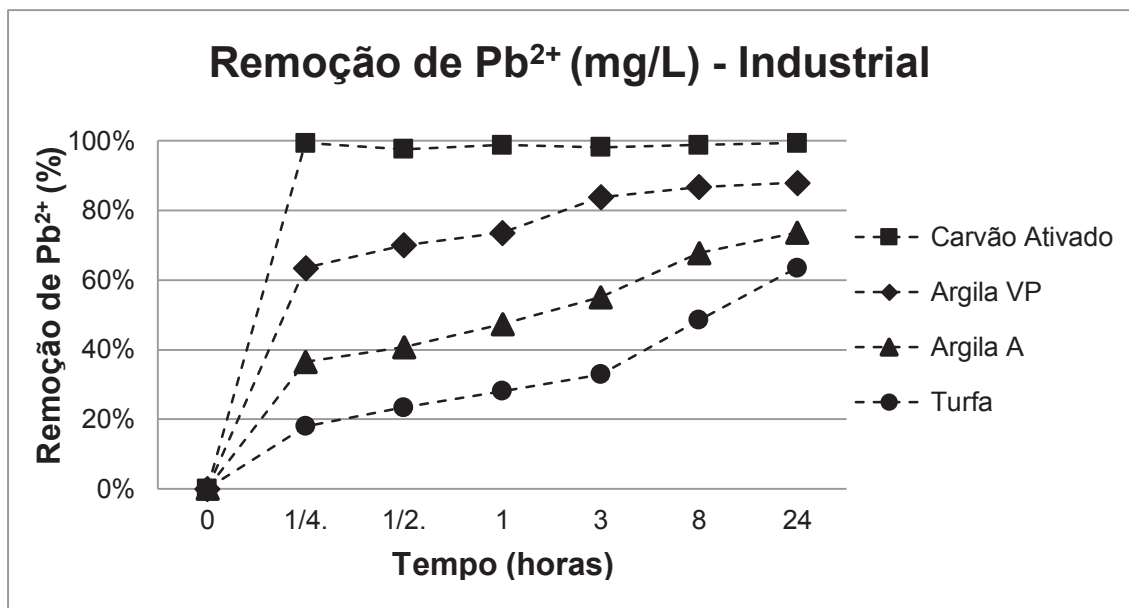


Figura 29: Remoção percentual de chumbo (mg/L) do efluente industrial por tempo de contato

Os resultados mostram que para carvão ativado, houve um equilíbrio adsorptivo logo no início do sistema em batelada, ou seja, no primeiro tempo analisado (15 minutos) até o término do experimento (24 horas). Supõem-se que praticamente todos os íons de chumbo dissolvidos no efluente interagiram rapidamente com sítios ativos disponíveis na superfície do carvão.

Em relação aos demais compostos esse equilíbrio adsorptivo não é observado até o término do experimento (24 horas). Porém, para a argila VP, praticamente, 60% do chumbo disponível foi adsorvido logo no início do experimento. Esse fenômeno pode ter ocorrido devido os argilominerais expansivos possuírem propriedades específicas, na qual nem todos os sítios ativos estão prontamente disponíveis na superfície externa das camadas, mas também entre as intercamadas do argilomineral. Provavelmente isso explica o motivo da adsorção ocorrer mais lentamente a partir dos 15 minutos iniciais.

Sabemos que o efluente industrial não contém somente chumbo, mas outros elementos (orgânicos ou inorgânicos) que podem interferir na remoção do metal pesado analisado nesta pesquisa. Com isso, preparou-se em uma segunda etapa, um efluente sintético contendo somente o chumbo na forma iônica e livre de outros elementos, tendo como finalidade comparar a eficiência real dos compostos naturais e do carvão ativado quanto à remoção do elemento chumbo.

Os resultados da análise do monitoramento da concentração residual do chumbo ( $Pb^{2+}$ ) em efluente sintético a cada tempo de contato são observados na Tabela 14.

Tabela 14: Concentração residual do chumbo (mg/L) do efluente sintético mediante tempo de contato

|                       | 0 h  | ¼ h   | ½ h   | 1 h   | 3 hs  | 8 hs  | 24 hs |
|-----------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Carvão Ativado</b> | 2,42 | 0,002 | 0,001 | 0,004 | 0,001 | 0,005 | 0,004 |
| <b>Argila VP</b>      | 2,42 | 0,004 | 0,003 | 0,005 | 0,003 | 0,005 | 0,004 |
| <b>Argila A</b>       | 2,42 | 0,003 | 0,006 | 0,003 | 0,012 | 0,018 | 0,008 |
| <b>Turfa</b>          | 2,42 | 0,51  | 0,40  | 0,33  | 0,28  | 0,24  | 0,19  |

Obs: Batelada: 1%; 25 °C; Agitação: 200 rpm

Os dados referentes à concentração residual de chumbo do efluente sintético são melhor representados mediante a visualização da Figura 30.

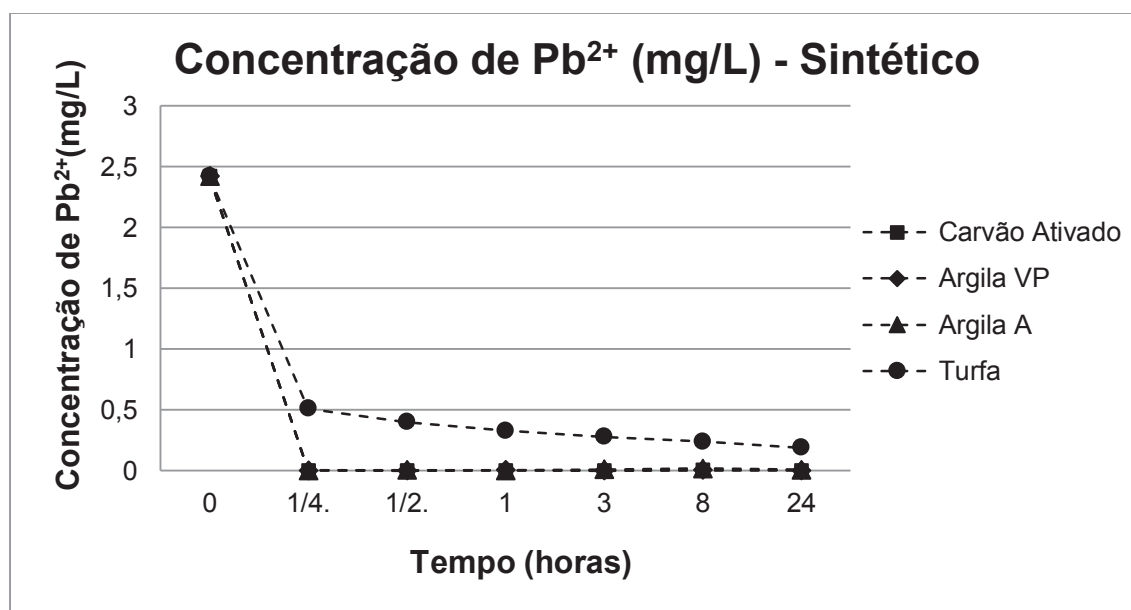


Figura 30: Concentração residual de chumbo (mg/L) do efluente sintético por tempo de contato

A Tabela 15 apresenta os resultados (em porcentagem %) da remoção do chumbo ( $Pb^{2+}$ ) do efluente sintético.

Tabela 15: Remoção percentual do chumbo (mg/L) do efluente sintético mediante o tempo de contato

|                       | 0 h | ¼ h  | ½ h  | 1 h  | 3 hs | 8 hs | 24 hs |
|-----------------------|-----|------|------|------|------|------|-------|
| <b>Carvão Ativado</b> | 0   | 99,9 | 99,9 | 99,8 | 99,9 | 99,8 | 99,8  |
| <b>Argila VP</b>      | 0   | 99,8 | 99,8 | 99,8 | 99,8 | 99,8 | 99,8  |
| <b>Argila A</b>       | 0   | 99,8 | 99,7 | 99,8 | 99,5 | 99,3 | 99,7  |
| <b>Turfa</b>          | 0   | 78,9 | 83,5 | 86,4 | 88,4 | 90,1 | 92,1  |

Obs: Batelada: 1%; 25 °C; Agitação: 200 rpm

Os dados referentes à remoção de chumbo do efluente sintético são melhor representados mediante a visualização da Figura 31.

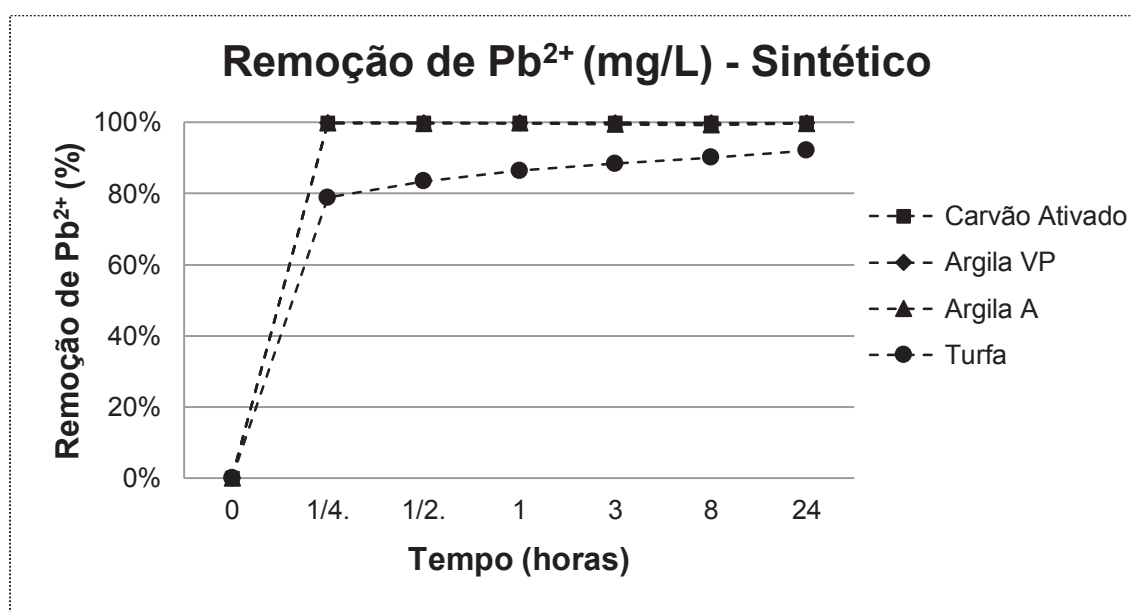


Figura 31: Remoção percentual de chumbo (mg/L) do efluente sintético por tempo de contato

A partir dos dados obtidos referentes aos efluentes industrial e sintético, observou-se que houve uma redução da eficiência na remoção do chumbo presente no efluente industrial. A redução pode ter ocorrido devido a complexidade do efluente o qual pode ter a presença de outros elementos inorgânicos ou orgânicos ionizados.

Segundo a Resolução CONAMA n° 430/2011, o limite permissível de

lançamento do efluente para o elemento chumbo total é de 0,5 mg/L. Verifica-se que com o tratamento do efluente industrial com o carvão ativado em um curto período, a concentração de lançamento se encontra-se dentro da normalidade, inclusive para os padrões de potabilidade (Portaria 2914/2011). Por outro lado, em relação ao composto natural mais eficiente (argila VP), o efluente industrial se enquadra nos limites permissíveis de lançamento para o elemento chumbo, a partir dos 30 minutos de contato.

Além dos dados da remoção, verifica-se a taxa inicial de remoção e a densidade de adsorção do chumbo dos efluentes industrial e sintético.

A taxa inicial de remoção é avaliada mediante a velocidade e a quantidade com que o adsorbato contido no efluente é adsorvido pelos sítios ativos do material adsorvente inicialmente. Essa taxa é obtida a partir do momento em que a remoção entra em equilíbrio e não se observa mais diferença na remoção. A partir disso, é gerado um gráfico, no qual mediante a reta tangente, consegue-se obter essa taxa inicial de remoção.

Em relação ao efluente industrial, o carvão ativado forneceu uma taxa inicial de remoção do chumbo de 0,11 mg/L\*min (ocorrida nos 15 min. iniciais), enquanto que para o melhor composto natural, a argila VP, a taxa foi de 0,07 mg/L\*min. (60 min. iniciais).

No efluente sintético, o carvão ativado, a argila VP e argila A apresentaram taxa inicial de remoção de 0,16 mg/L\*min. (15 min. iniciais), enquanto que a turfa forneceu taxa de 0,07 mg/L\*min. (30 min. iniciais).

Além da taxa inicial de remoção, também pode ser analisada a densidade de adsorção do chumbo pelos compostos naturais e pelo carvão ativado. Esse dado mostra a concentração do chumbo (mg/L) retido por grama (g) de cada composto analisado no experimento.

Em relação ao efluente industrial, para o carvão ativado, foi obtida uma densidade de adsorção de 0,166 mg(Pb<sup>2+</sup>)/g (ocorrida nos 15 min. iniciais), enquanto que para o composto mais eficiente, a argila VP, essa densidade foi de 0,123 mg(Pb<sup>2+</sup>)/g (60 min. iniciais).

Essa densidade também foi avaliada em relação ao efluente sintético, sendo obtida 0,242 mg(Pb<sup>2+</sup>)/g para o carvão ativado, a argila VP e a argila A, e 0,202 mg(Pb<sup>2+</sup>)/g para a turfa.

A taxa inicial de remoção e a densidade de adsorção são parâmetros que podem ser utilizados como dados iniciais de um projeto em escala industrial, permitindo desta maneira, quantificar o conteúdo necessário desses compostos naturais e do carvão ativado para a remoção de certas substâncias no efluente. Além disso, avaliar o tempo necessário para que essa remoção aconteça também é fundamental para realização desse projeto em larga escala.

Além da remoção do chumbo, foram analisados outros parâmetros relacionados ao tratamento dos efluentes com os compostos naturais e o carvão ativado. Esses parâmetros são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Análise da turbidez, pH, condutividade e OD do efluente após o tratamento com os compostos

| Amostra               | Turbidez (UNT) |           | pH         |           | Condutividade (µS) |           | OD         |
|-----------------------|----------------|-----------|------------|-----------|--------------------|-----------|------------|
|                       | Industrial     | Sintético | Industrial | Sintético | Industrial         | Sintético | Industrial |
| <b>Efluente</b>       | 11             | 6         | 8,30       | 3,08      | 239,9              | 474,2     | 9,78       |
| <b>Turfa</b>          | 19             | 11        | 7,88       | 3,49      | 133,3              | 280,1     | 10,08      |
| <b>Argila A</b>       | 10             | 9         | 8,29       | 7,28      | 278,0              | 216,5     | 10,13      |
| <b>Argila VP</b>      | 6              | 9         | 8,17       | 7,57      | 292,9              | 291,1     | 10,16      |
| <b>Carvão ativado</b> | 6              | 9         | 9,05       | 8,10      | 374,2              | 227,3     | 10,1       |

Obs: Batelada: 1%; 25 °C; Tc: 3 horas; Agitação: 200 rpm

Os gráficos elaborados a partir dos resultados obtidos na Tabela 16 são apresentados nas Figuras (32; 33; 34 e 35) para uma melhor interpretação dos dados, possibilitando desta maneira compará-los com as normas e legislações ambientais vigentes no país. Esses parâmetros mencionados na Tabela 16 são significativamente importantes, pois, estão relacionados diretamente ao equilíbrio biológico contido nos corpos hídricos. Os dados apresentados nos gráficos referem-se apenas ao efluente industrial.

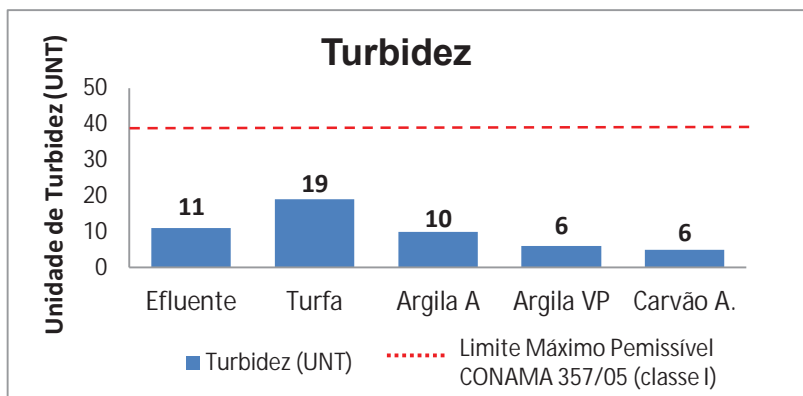


Figura 32: Quantificação da turbidez do efluente após tratamento

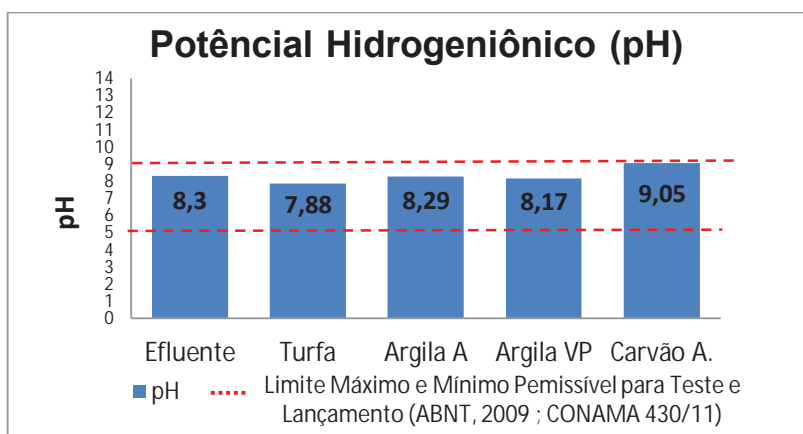


Figura 33: Quantificação do pH do efluente após tratamento

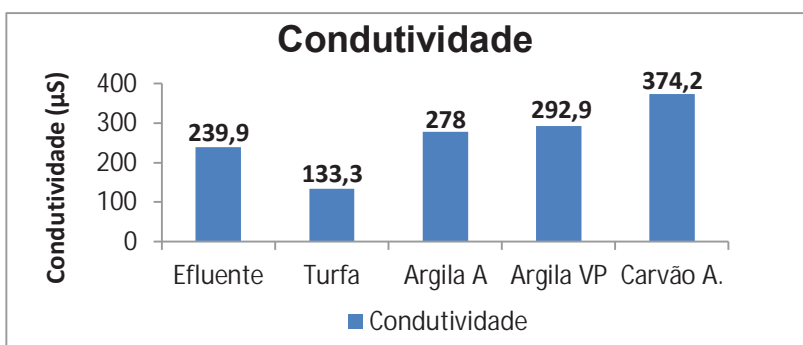


Figura 34: Quantificação da condutividade do efluente após tratamento

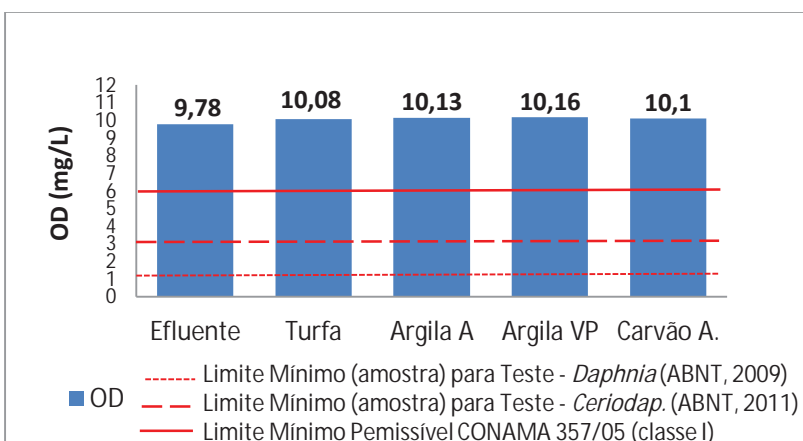


Figura 35: Quantificação do OD do efluente após tratamento

Em relação à turbidez (Figura 32), a maior restrição refere-se ao corpo receptor de água doce - classe I, com limite de 40 UNT. Neste caso, o efluente industrial analisado enquadrava-se nos parâmetros estabelecidos pela CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005). Verifica-se que a argila VP e o carvão ativado são ótimos clarificadores de efluentes, enquanto que a turfa utilizada neste experimento deixa o efluente mais turvo. Um parâmetro para comparação pode ser representado pela turbidez do efluente sintético, uma vez que o valor de 6 UNT refere-se ao efluente contendo somente água deionizada com uma certa concentração de chumbo, ou seja, um efluente límpido e transparente.

O pH (Figura 33) e o OD (Figura 35) analisados antes e após o tratamento do efluente industrial, também mantiveram-se dentro dos padrões estabelecidos na CONAMA 430/2011 e CONAMA 357/2005, respectivamente. Esses dois parâmetros são fundamentais para a realização dos testes de toxicidade, uma vez que envolve micro-organismos vivos sensíveis a qualquer perturbação ao meio em que eles estão inseridos.

A condutividade elétrica, que é a capacidade que a água possui em conduzir corrente elétrica, está relacionada com a presença de íons nela dissolvidos. Os íons são partículas carregadas eletricamente e quanto maior for a quantidade deles dissolvidos, maior será a condutividade elétrica na água. Analisando os resultados, houve aumento da condutividade no efluente após os tratamentos, com exceção da turfa (Figura 34). Este fato pode ter ocorrido devido às características dos materiais adsorventes, principalmente referente ao carvão ativado, uma vez que apresenta muitos íons em sua composição. As argilas também apresentam excesso de íons em suas estruturas e quando esses materiais entram em contato com o efluente a ser tratado, podem liberar esses íons no meio, proporcionando, desta maneira, elevação da condutividade. Verifica-se que, segundo as legislações ambientais, a condutividade não é um parâmetro obrigatório para a realização dos testes de toxicidade, contudo, a sua análise pode auxiliar na escolha de determinados adsorventes para tratamento de efluentes.



### 6.3. Análise Biológica (Toxicidade)

A partir dos resultados obtidos no item 6.2, foram realizados os ensaios biológicos de toxicidade baseado no tempo de contato (3 hs); composto (1 g); efluente (100 mL); concentração inicial de chumbo (1,67 mg/L); temperatura (25°C) e agitação (200 rpm).

Primeiramente, avaliou-se a toxicidade aguda e a partir dos resultados obtidos, foi avaliada a toxicidade crônica para fins conclusivos referente a cada fase, ou seja, a aguda e a crônica.

#### 6.3.1. Toxicidade aguda

Na Tabela 17, são apresentados os resultados em CE(50) e UT (Unidade Tóxica) obtidos com o teste de toxicidade aguda utilizando o micro-crustáceo *Daphnia similis*, além das consequentes remoções de toxicidade obtidas em porcentagem mediante o tratamento com os compostos. Os resultados dos testes de toxicidade aguda obtidos a partir do programa estatístico podem ser verificados no Apêndice 2.

Tabela 17: Remoção e avaliação de toxicidade aguda utilizando *Daphnia similis*

| Avaliação de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> |      |        |      |             |
|--|------|--------|------|-------------|
| Solução  | pH   | CE(50) | UT   | Remoção (%) |
| Efluente bruto   | 8,3  | 35,88  | 2,79 | -           |
| Argila VP  | 8,17 | 79,46  | 1,25 | 55,2        |
| Argila A   | 8,29 | 85,82  | 1,16 | 58,4        |
| Turfa  | 7,88 | 84,54  | 1,18 | 57,7        |
| Carvão ativado   | 9,05 | NT     | NT   | 100,0       |

NT: Não Tóxico; UT: Unidade Tóxica; CE(50): concentração do efluente que causa efeito agudo a 50% dos organismos em determinado período de exposição, em %.

Após o tratamento, os pH's se mantiveram próximos ao do efluente bruto, em uma faixa de 7,88 a 8,29, com exceção do tratamento com carvão ativado que forneceu pH de 9,05. Mesmo com a elevação do pH após o tratamento com o carvão ativado, os pH's de todos os compostos enquadraram-se na faixa permitida para a realização dos testes conforme ABNT (2009), sem que sofressem alterações

nos resultados finais devido esse parâmetro.

Em relação à toxicidade, todos os compostos apresentaram eficiência na remoção. O carvão ativado foi o mais eficiente no tratamento, com remoção de 100% da carga tóxica do efluente. Para os compostos naturais, a remoção da toxicidade foi acima de 50% da carga tóxica do efluente industrial. Deste modo, a eficiência dos compostos na remoção da toxicidade ocorreu na seguinte ordem: carvão ativado (100%) > argila A (58,4%) > turfa orgânica (57,7%) > argila VP (55,2%).

A partir dos dados obtidos referentes à remoção do chumbo e da toxicidade aguda, realizaram-se testes de toxicidade crônica para averiguar se o chumbo presente no efluente industrial após o tratamento com os compostos naturais também diminuiria a toxicidade crônica.

Para a elaboração desse teste, avaliou-se o efluente bruto sem tratamento, o efluente tratado com o composto natural (argila VP) e o efluente tratado com carvão ativado.

O efluente bruto sem tratamento foi utilizado como um padrão para comparação com o carvão ativado e os compostos naturais. Como os valores de remoção da toxicidade aguda para os compostos naturais foram praticamente similares, utilizou-se somente a argila VP. Essa decisão foi baseada no princípio de que tal composto proporcionou uma maior remoção do chumbo presente no efluente após o tratamento. O chumbo por ser um elemento altamente tóxico, como visto anteriormente no capítulo 3 – item 3.1.1, e devido a esse fator, o composto natural com melhor eficiência na remoção desse metal foi utilizado como comparativo em relação ao carvão ativado.

### **6.3.2. Toxicidade crônica**

Na Tabela 18, são apresentados os resultados em CENO, VC e CEO obtidos com o teste de toxicidade crônica utilizando o micro-crustáceo *Ceriodaphnia dubia* e as consequentes remoções de toxicidade obtidas em porcentagem mediante o tratamento com os compostos.

Tabela 18: Remoção e avaliação de toxicidade crônica utilizando *Ceriodaphnia dubia*

| <b>Avaliação de toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i></b> |           |                 |              |                |                    |
|--|-----------|-----------------|--------------|----------------|--------------------|
| <b>Solução</b>   | <b>pH</b> | <b>CENO (%)</b> | <b>VC(%)</b> | <b>CEO (%)</b> | <b>Remoção (%)</b> |
| <b>Efluente bruto</b>  | 7,16      | 6,25            | 8,84         | 12,5           | -                  |
| <b>Argila VP</b>   | 8,17      | NT              | NT           | NT             | 100                |
| <b>Carvão ativado</b>  | 9,0       | NT              | NT           | NT             | 100                |

NT: Não Tóxico; CENO: Concentração do Efluente que Não causa Efeito crônico Observável em determinado período de exposição, em %; VC: Valor Crítico CEO: Concentração de Efeito Observado.

Após o tratamento, os pH's se mantiveram próximos ao do efluente bruto, em uma faixa de 8,17 a 9. Mesmo com a elevação do pH após o tratamento com o carvão ativado, os pH's dos compostos se mantiveram em uma faixa permitida para a realização dos testes conforme ABNT (2009), sem que sofressem alterações nos resultados finais devido esse parâmetro.

Em relação à toxicidade crônica, o efluente bruto apresentou CENO de 6,25%, ou seja, essa é a maior concentração de agente tóxico (efluente) que não causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições de teste. Acima desta concentração, pode até permitir a sobrevivência dos organismos, mas afetaria suas funções biológicas, tais como reprodução, desenvolvimento de ovos, crescimento e maturação, dentre outras. Para os ensaios utilizando o carvão ativado e argila VP, não houveram diferenças estatisticamente significativas entre as diluições utilizadas. Em outras palavras, mesmo utilizando 100% dos efluentes tratados, não apresentou nenhuma toxicidade aos organismos durante o período de teste. Os resultados dos testes de toxicidade crônica obtidos a partir do programa estatístico podem ser verificados no Apêndice 3. O modelo da planilha de marcação de dados para a realização do teste de toxicidade crônica pode ser encontrado no Apêndice 4.

## 7. CONCLUSÕES

Até o momento, a literatura mencionava tratamentos de efluentes industriais utilizando compostos naturais e carvão ativado isoladamente. Isto acontecia sem a possibilidade de avaliar e comparar qual material poderia ser mais eficiente e adequado para tratamento de efluente específico. Este trabalho, porém, possibilitou a comparação entre os compostos naturais e o carvão ativado, permitindo desta maneira, escolher qual material seria o mais indicado para o efluente em estudo.

Desta maneira, considerando os processos alternativos de tratamento de efluentes industriais para o problema de metais pesados como o chumbo (Pb) e de toxicidade entre outros, o procedimento adotado mediante o sistema em banho finito possibilitou concluir para este tipo de efluente:

- (1) A eficiência dos compostos na remoção do elemento chumbo na seguinte ordem: carvão ativado > argila VP > argila A > turfa orgânica;
- (2) A obtenção de uma remoção expressiva do chumbo dissolvido no efluente para os compostos carvão ativado (99,4% → tempo de contato de 15 minutos) e argila VP (70% → tempo de contato de 30 minutos);
- (3) Resultados positivos e expressivos na remoção da toxicidade aguda, utilizando o micro-crustaceo *Daphnia similis*, para todos os compostos, sendo que a eficiência dos compostos na remoção da toxicidade aguda ocorreu na seguinte ordem: carvão ativado (100%) > argila A ( 58,4%) > turfa orgânica (57,7%) > argila VP (55,2%);
- (4) Em relação à toxicidade crônica, enquanto que o efluente bruto apresentou uma CENO de apenas 6,25%, não foi observado efeito significativo de toxicidade após o tratamento com o carvão ativado e com a argila VP.
- (5) A partir do tratamento utilizando os compostos naturais e o carvão ativado, permitiu-se adequar o efluente industrial aos parâmetros de lançamento, conforme as legislações pertinentes, especialmente relacionado ao elemento chumbo.

Esse processo de "polimento" com compostos naturais indica uma nova opção de tratamento e gerenciamento para os efluentes industriais, após tratamentos convencionais.

## 8. RECOMENDAÇÕES

- (1) Estudar isotermas de adsorção para todos os compostos utilizados neste trabalho;
- (2) Testar os mesmos compostos para efluentes com elementos distintos que possam apresentar algum problema aos seres vivos;
- (3) Estudar outros efluentes industriais complexos, como exemplos, efluentes de metalurgia, fundição, petroquímicos, etc;
- (4) Utilizar outros organismos biológicos para avaliar a toxicidade aguda e/ou crônica;
- (5) Analisar outros tempos de contato, concentrações de metais, pH e temperaturas utilizando esses compostos naturais em sistemas de banho finito e;
- (6) Estudar a possibilidade de tratamento contínuo mediante colunas de adsorção para os compostos apresentados neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 23 p., 2009.

\_\_\_\_\_. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia spp.* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 18 p., 2011.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 6b, Dez. 2002. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422002000700015&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000700015&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 26 set. 2012.

ALESSIO, L. Intossicazione da piombo inorganico: saturnismo. In: SARTORELLI, E. Trattato di medicina del lavoro. Padova: Piccin Editore, p. 303-344, 1981.

ALVES, M. A. B.; TERRA, N. N. Determinação do chumbo no sangue por espectrofotometria de absorção atômica, em indivíduos que operam na distribuição de gasolina, em Santa Maria – RS. Revista Brasileira de Saúde Ocupacional, Rio Grande do Sul, v. 42, p. 53-57, 1983.

ANDRADE, R. C. S. **Remoção de Cr (VI) de soluções aquosas utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita**. 1997. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21<sup>st</sup>. Washington DC: APHA; AWWA; WEF, 2005.

ARAGÃO, M. A. e ARAÚJO, R. P. A. Métodos de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos. Cap. 6, p. 117–152. 2006. In: ZAGATO, P.A. e BERTOLETTI, E. 2006. Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações. ZAGATTO e BERTOLETTI (org.) São Carlos: Rima; 2006.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ, LTC, 1999

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated carbon adsorption. Taylor e Francis Group – Boca Raton - Flórida – USA, 2005.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. Métodos de Adsorção. Disponível em <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulov.pdf>>. Acesso em 30 nov. 2010.

BASSOI, L. J.; NIETO, R.; TREMAROLI, D. Implementação de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos. São Paulo. CETESB. Série Manuais, 7 p., 1990.

BLUMER, A. C.; OLIVEIRA, E. G. **Remoção de cromo de resíduos de curtumes por argilitos da Formação Corumbataí – Rio Claro - SP.** 2008. 41p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.

BONINI, C. **Ativação ácida de algumas facies argilosas da Formação Corumbataí:** Mineração Tutte - Rio Claro - SP. 2004. 67 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2004.

BONIOLO, M. R. **Biossorção de urânio nas cascas de banana.** 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-19082009-155206/>. Acesso em 18 mar. 2013.

BRASIL, 2000. Resolução SMA nº 03. Implementa o controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no estado de São Paulo. Publicação DOU de 25/02/2000, 24 p., 2000.

BRASIL, 2005. Resolução CONAMA nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicação DOU de 18/03/2005, p. 58-63, 2005

BRASIL, 2008. Resolução CONAMA nº 396. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Publicação DOU nº 66, de 07/04/2008, p. 64-68, 2008.

BRASIL, 2011. Resolução CONAMA nº 430/2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.". Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, 89 p., 2011.

BRASIL, 2011a. Portaria MS nº 2914. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Publicação DOU de 14/12/2011, 2011.

BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J.; Metal removal from wastewater using peat. Pergamon 34, p. 3908, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, J. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc., 60, p. 309-319, 1938.

BUENO C. I. C.; CARVALHO W. A. **Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativadas com ácido fosfórico e com vapor.** Faculdade de Química, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Campinas – SP, Brasil, Química Nova, vol. 30, nº. 8, p. 1911-1918, 2007.

CARVALHO, A. M. A.; VIDAL, A. C.; KIANG, C. H. Delimitação do embasamento da Bacia de Taubaté. Geol. USP, Série científica, São Paulo, v. 11, n. 1, abr. 2011. Disponível em <[http://www.revistasusp.sibi.usp.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1519874X2011000100002&lng=pt&nrm=iso](http://www.revistasusp.sibi.usp.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519874X2011000100002&lng=pt&nrm=iso)>. Acesso em 12 jun. 2012.

CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO). Avaliação da toxicidade de despejos industriais na região da grande São Paulo. CETESB, São Paulo, 2 p., 1987.

\_\_\_\_\_. Água, teste de toxicidade aguda com *Daphnia Similis* Claus, 1876 (*Cladocera Crustácea*). CETESB, São Paulo, Norma Técnica L5 018, 33 p., 1991.

\_\_\_\_\_. Avaliação de toxicidade crônica. Utilizando *Ceriodaphnia dubia*, Richard 1894 (*Cladocera, Crustacea*). CETESB, 25 p., Norma Técnica L5 022. São Paulo. 1991.

\_\_\_\_\_. Métodos de avaliação de toxicidade de poluentes a organismos aquáticos. CETESB, São Paulo, 95 p., 2006.

CHAGAS, A. P. **Termodinâmica química**, Campinas, SP, Editora da Unicamp, 1999.

CHEN, J. P.; WU, S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. Journal of Colloid and Interface Science, v.280, n.2, p. 334-342, 2004.

CHRISTOFOLETTI, S. R. **Um modelo de classificação geológico-tecnológico das argilas da Formação Corumbataí utilizadas nas indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes**. 2003, 186 p. Tese (Doutorado em Geologia Regional) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro - SP, 2003.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P.; **Projeto de uma indústria de carvão ativado. Trabalho referente à disciplina de Projetos**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

CLYMO, R. S. Peat. In: GORE, A. J. P. ed. Mires: swamp, bog, fen and moor. Amsterdam: Elsevier (Ecosystems of the world, 4A), p. 159-224, 1983.

COONEY, J. D. Freshwater tests. In: RAND, G.. M. Ed. Fundamentals of aquatic toxicology. 2 ed. 1125 p., 1995.

COUILLARD, D. "**Peat**" - Water Research., v. 28, n. 12, p. 61-70, 1994.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC., 555 p., 1978.

D'AVILA, J. S.; MATOS, C. M.; CAVALCANTI, M. R. **Heavy Metals Removal from Wastewater by Using Activated Peat**. Water Science Technology, v. 26, n. 9-11 p. 2309 - 2312 , 1992.



Disponível em:<<http://www.activbras.com.br/images%20/corte.gif>>. Acesso em: 10 dez. 2012. (ACTIVBRAS).

Disponível em:<<http://www.ipen.br/sitio/?idc=388>>. Acesso em: 10 dez. 2012. (Arquivo CQMA).

Disponível em:<[http://www.ufsj.edu.br/dcnat/carvao\\_ativo.php](http://www.ufsj.edu.br/dcnat/carvao_ativo.php)>. Acesso em: 10 dez. 2012. (Carvão ativo).

FENG, Q.; LIN, Q.; CONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.278, n.1, p. 1-8, 2004.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSON, L. B. *Principles of unit operations*. 2. ed. John Wiley & Sons, NY, 1980.

FRANCHI, J. G. **Autilização de turfa como adsorvente de metais pesados**. O exemplo da contaminação da Bacia do Rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados. 2004. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

FREITAS, M. S. **Estratigrafia de alta resolução e geoquímica orgânica da formação Tremembé, terciário da bacia de Taubaté, região de Taubaté-Tremembé-SP**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia, Rio de Janeiro, 2007.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D., TRIVEDI, A. S. *Surface area determination*. London: Butterworth; p. 135 - 47, 1970.

GIORDANO G., *Tecnologias de tratamento e controle de efluentes industriais*. Curso de Especialização em Saneamento Ambiental. Modulo II: Efluentes Industriais. UFTM, Cuiabá. 2004.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2. ed. Academic Press, 1997.

GUARINO, A. W. S.; SAN GIL, R. A. S.; POLIVANOV, S. M. C. Characterization of a Brazilian Smectite by Solid State NMR and X-Ray Diffraction Techniques. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 8, p. 581-586, 1997.

GOEL, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C.; Garg, V. K. A pilot scale evaluation for adsorptive removal of lead (II) using treated granular activated carbon. *Environmental Technology*, vol. 26, p. 489-499, 2005.

GRIMM, R. E. *Clay mineralogy*. New York : McGraw-Hill , p. 593 - 596, 1953.

GRIMM, R. E.; GÜVEN, N. *Bentonites, geology, mineralogy, properties and uses*. New York, Elsevier, 1978.

HAGER, D. G. Waste water treatment via activated carbon. Calgon Corporation Pittsburgh, 1976.

HOWER, J., E. V.; HOWER, M. E.; PERRY, E. A. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. Geological Society of America Bulletin, New York, v. 87, p. 25-737, 1976.

HOWARD, A. G. Aquatic environmental science and technology, Lewis: New York, 1997.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). Mapa geológico do estado de São Paulo, 1974

IPT (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO). Estudo das possibilidades de aproveitamento de turfa no estado de São Paulo. São Paulo: IPT, 1979.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Reporting physisorption data for gas/solid systems, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

JANKOSKA, H., SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. Active carbon. Ellis Hardwood, Chichester, UK, 1991.

JOHNSON, I., WHITEHOUSE, P.; CRANE, M. Effective Monitoring of the Environment for Toxicity, in Environmental Toxicity Testing (eds K. C. Thompson, K. Wadhia and A. P. Loibner), Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, 2009.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações. Florianópolis: FATMA / GTZ, 289 p., 2004.

LANDIM, P. M. B. **O Grupo Passa Dois na Bacia do rio Corumbataí (SP)**. 1967. 98 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1967.

LIMA, A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTEL, F. A. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. Química Nova, São Paulo, v.29, n.2, p. 247-250, 2006.

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering**. v. 274, p. 34-36, 2006.

LOMBARDI, J. V. Fundamentos de toxicologia aquática. Instituto de Pesca – SP. 2007. Disponível em: <[http://www.aquicultura.br/conceitos\\_fundamentais.htm](http://www.aquicultura.br/conceitos_fundamentais.htm)>. Acesso em: 10 jul.2012.

LUNA, F. J. ; SCHUCHARDT, U. **Argilas pilarizadas**: uma introdução. Química Nova, v. 22, n.1, 1999.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MOORE, D. M.; REYNOLDS J., R. C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2. ed. New York: Oxford University Press, 378 p., 1997.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos.** 2004. 108f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. *Ciência e Saúde Coletiva*, [S.l.], v. 1, p. 167-181, 2004.

MOUNT, D. I.; NORBERG, T. J. A seven-day life-cycle cladoceran toxicity test. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.3. p. 425-434, 1984.

NERBITT, C. C.; DAVIS, T. E. Extraction and processing for the treatment and minimization of waste. Ed. The Mineral, Metals and Materials Society: San Francisco, 1994.

OHB (OCCUPATIONAL HEALTH BRANCH). Department of Health Services. Occupational Lead Poisoning Prevention Program (OLPPP): medical guidelines. Califórnia: [s.n], 2001. Mimeografado.

ODA, H.; NAKAGAWA Y. Removal of ionic substances from dilute solution using activated carbon electrodes. *Carbon*, v. 41, p. 1037 - 1047, 2003.

OLIVEIRA, C. A. Turfa de São José dos Campos, estado de São Paulo, CPRM/MME, Superintendência Regional de São Paulo- São Paulo, 2002.

PETRONI, S. L. G. **Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa:** potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes. 1999. 99 f. Dissertação (Mestrado) - IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 447-481, 2000.

PSA (PLANO DE SEGURANÇA DA ÁGUA). Garantindo a qualidade e promovendo a saúde - Um olhar do SUS / Ministério da Saúde, Conselho Nacional de Saúde. – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 60 p., 2012.

RAMOS, N. A.; FORMOSO, M. L. L. Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná. Rio de Janeiro: (Petrobrás /CENPS, Publicação n. 9), 1975.

RELATÓRIO ZERO (1999). Diagnóstico da Bacia Hidrográfica do rio Mogi-Guaçu (UGRHI-09), 1999.

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L. G.; FERRARI, A. L. Evolução Geológica do Rift Continental do Sudeste do Brasil. In: MANTESO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; NEVES, B. B. B. Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Marques de Almeida. Beca, São Paulo, p. 384 – 405, 2004.

RIGBY, S. P.; FLETCHER, R. S.; RILEY, S. N. Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry. **Chemical Engineering Science**, vol. 59, p. 41-51, 2004.

RIGOTTO, R. M. Aprendendo a desvelar a doença profissional: a intoxicação por chumbo inorgânico. In: BUSCHINELLI, J. T. P.; ROCHA, L. E.; RIGOTTO, R. M. Isto é trabalho de gente? Vida, doença e trabalho no Brasil. Petrópolis: Vozes, p. 376-402. 1994.

ROUQUEROL, F. **Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and Applications**. Marseille: Academic press. 1999.

RUBINGER, C. F. **Seleção de métodos biológicos para avaliação toxicológica de efluentes industriais**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos, Belo Horizonte, 2009.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

SAAD, A. R. **Potencial econômico da Bacia de Taubaté (Cenozóico do estado de São Paulo, Brasil) nas regiões de Jacareí, Taubaté, Tremembé E Pindamonhangaba**. 1990, 173f., Tese (Doutorado em Geologia Regional), IGCE/UNESP), Rio Claro, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

SALGADO, P. E. T. Fundamentos de toxicologia. Oga, S., 2ª. ed., Atheneu: São Paulo, 2003.

SANTA CATARINA, 2002. Portaria Nº 17. Estabelece os Limites Máximos de Toxidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina – FATMA. 18 abr. 2002.

SANTOS, P. S. Tecnologia das argilas. v.1, Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1975.

SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia das argilas. Vol1, 2 ed. São Paulo: Editora Edgard Bücher Ltda., 408 p. 1989.

SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia das argilas. Vol 2, 2ed. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda., p. 408 – 853, 1992.

SILVA, M. R. C. **Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila**. 2005. 116f. Tese (Doutorado em

Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SILVEIRA, A. M.; MARINE R. L. A avaliação da experiência do ambulatório de doenças profissionais do Hospital das Clínicas da UFMG no tratamento dos trabalhadores com saturnismo. Rev. Bras. Saúde Ocupacional, [S.l.], v. 74, n. 7, 19 p., 1991.

SLEJKO, F. L. **Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application.** Marcel Dekker INC, 1985.

SOARES, J. M. D.; PINHEIRO, R. J. B.; TAVARES, I. S. "Notas de aula - Mecânica dos Solos" - Universidade Federal de Santa Maria - Centro de Tecnologia. Departamento de Transporte, Santa Maria, 2006.

STEVENSON, F. J. Humus chemistry - genesis, composition, reactions. 2. ed. New York, John Wiley & Sons, 496 p., 1994.

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). Technical support document for water quality - based toxics control. (EPA/505/2.90.001), Office of Water. 145 p., 1989.

VIERA-COELHO, A. C. Caracterization d'argiles nickeliferes du Brésil et étude du pontage de ces argiles et d'une montmorillonite par des solutions hydroxygalliques et/ou aluminiques. Tese de Doutorado U. C. de Louvain-la-Neuve, Bélgica, 1991.

VILENSKY, M. Y.; BERKOWITZ, B.; WARSHAWSKY, A. In situ remediation of groundwater contaminated by heavy-and transition-metal ions by selective ion exchange methods, Environ Science Technology, v. 36, p. 1851-1855, 2002.

YOUSSEF, A. M., EL-NABARAWY, TH., SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons. Sorption of cadmium (II) ions. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 235, nº 1-3, p. 153-163, 2003.

WIECZOREK, A. **Efeito do efluente da refinaria de petróleo REPLAN/PETROBRÁS sobre a dinâmica populacional de *Daphnia similis*.** 2003. 81 p. Trabalho de conclusão de curso. (Especialização em ecotoxicologia aquática) – Instituto de Biociências – IB – UNESP, Rio Claro, 2003.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E.; ARAÚJO, R. P. A.; GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; LORENZETTI, M. L. Indicação do uso de testes de toxicidade para diferentes tipos de amostra. Trabalho apresentado no III Encontro de Ecotoxicologia. Tramandaí, RS. 1993.

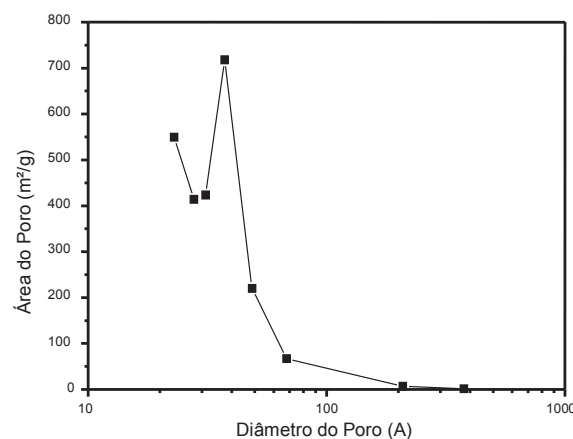
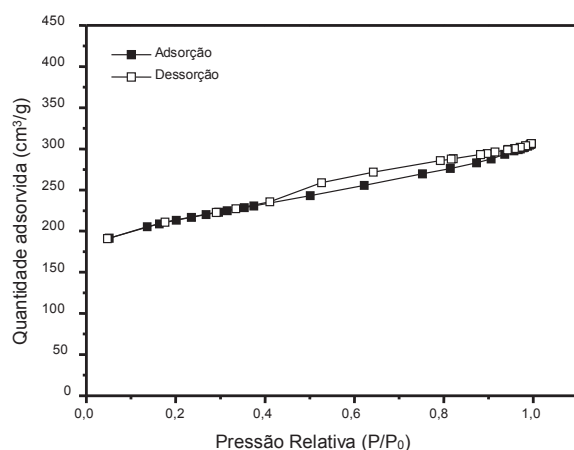
ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações. São Carlos (SP), Brasil. Ed. RIMA. 478 p., 2006.

## APÊNDICE

### Apêndice 1: Porosidade – Isotermas de adsorção de nitrogênio

A seguir, são apresentadas as isotermas de adsorção, dessorção e da distribuição do diâmetro de poros do processo de dessorção para cada amostra dos compostos naturais e para o carvão ativado, a partir da porosimetria de adsorção de nitrogênio. Essas isotermas foram obtidas experimentalmente pela técnica que utiliza o equipamento de porosimetria e a partir desses gráficos gerados e das equações utilizadas a seguir, foram obtidos os dados da Tabela 11.

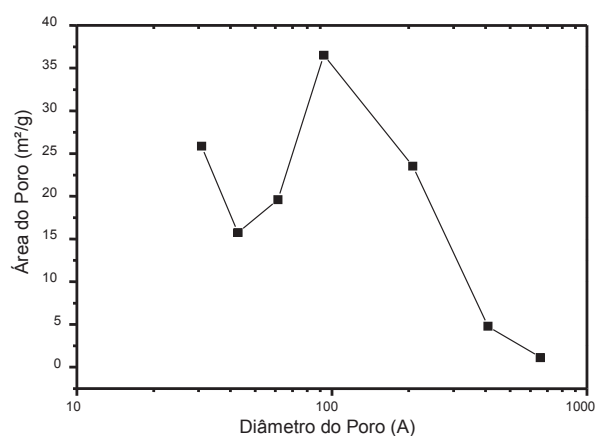
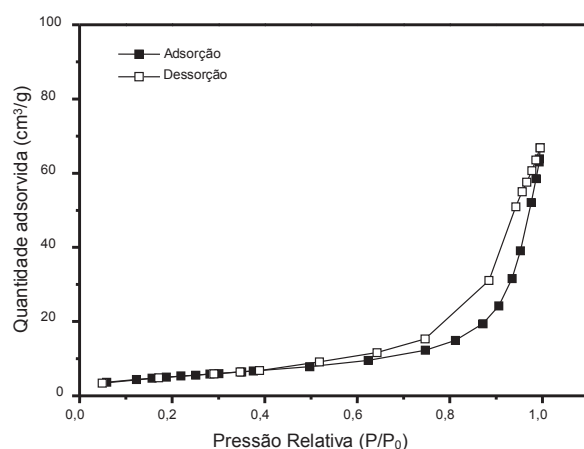
Quadro 2: Representação gráfica dos parâmetros da estrutura porosa do carvão, turfa, argila A e argila VP obtidos pela técnica de porosimetria de adsorção de nitrogênio



Carvão: Isoterma de adsorção e dessorção do nitrogênio em Carvão Ativado

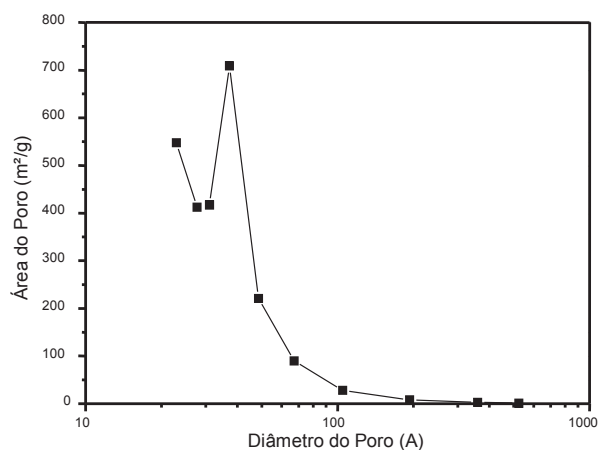
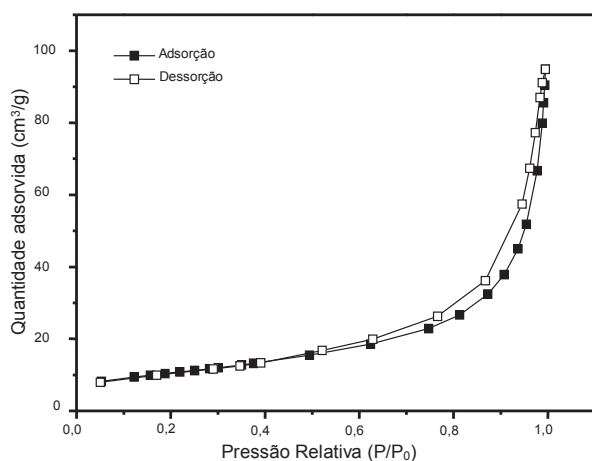
Carvão: Distribuição do diâmetro de poros

Quadro 2: continuação



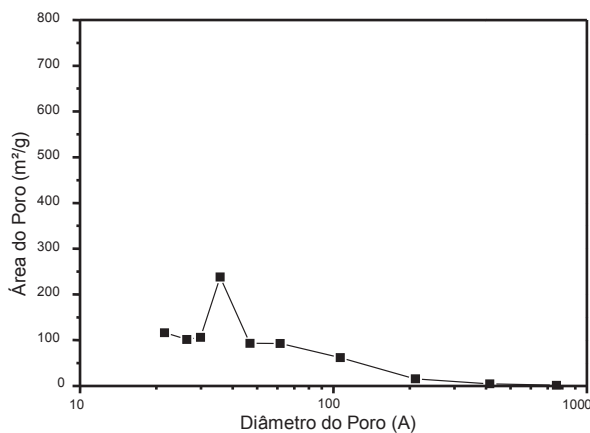
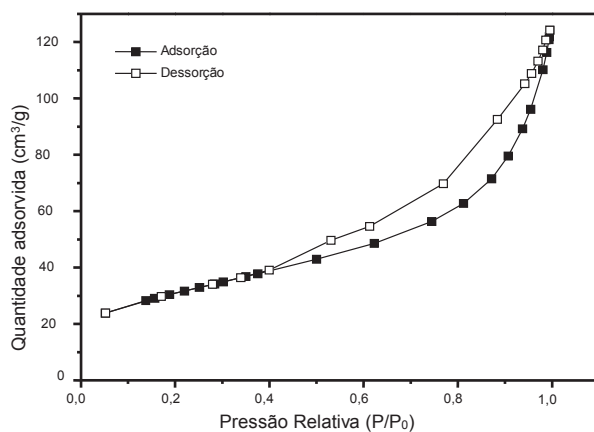
Turfa: Isoterma de adsorção e dessorção do nitrogênio em Turfa

Turfa: Distribuição do diâmetro de poros



Argila A: Isoterma de adsorção e dessorção do nitrogênio em argila A

Argila A: Distribuição do diâmetro de poros



Argila VP: Isoterma de adsorção e dessorção do nitrogênio em argila VP

Argila VP: Distribuição do diâmetro de poros

As isotermas de adsorção de nitrogênio para os compostos turfa, argila A e a argila VP apresentam uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas a partir de uma determinada pressão relativa e depois para condensação capilar. É importante ressaltar que a região das isotermas em que há este aumento mais pronunciado é para valores de pressão relativa ( $P/P_0$ ) maiores que 0,9. Nesta região já não se aplica a equação de Langmuir, pois há o efeito de condensação do gás nitrogênio em múltiplas camadas sobre a superfície. Neste último caso, aplicando-se a equação BET.

Para determinar área BET, a região da isoterma em que se aplica a equação de BET é para pressões relativamente altas, acima de 0,42 (ROUQUEROL, 1999), pois até esta região há a adsorção de  $N_2$  sobre a superfície em monocamadas.



Em relação à distribuição do diâmetro de poros, para o carvão há uma grande distribuição de diâmetro de poros na região de 20 a 200 Å, apresentando maior volume de poros quando comparado aos demais. Para o composto Turfa, a maior distribuição de diâmetro de poros se encontra na região de 40 a 600 Å e em relação as argilas, na região de 20 e 200 Å.

A partir das isotermas de adsorção utilizando N<sub>2</sub> apresentadas no Quadro 2 utilizou-se as equações seguintes, para obter os parâmetros físicos dos compostos.

### BET Surface Area

For each point designated for surface area calculations, the BET<sup>3</sup> transformation is calculated as follows:

$$B_1 = \frac{P_{rel,i}}{(1.0 - P_{rel,i}) \times N_{adv,i}}$$

where B<sub>1</sub> is in units of g/cm<sup>3</sup> STP.

A least-squares fit is performed on the (P<sub>rel</sub>, B<sub>1</sub>) designated pairs where P<sub>rel</sub> is the independent variable and B<sub>1</sub> is the dependent variable. The following are calculated:

- Slope (S g/cm<sup>3</sup> STP)
- Y-intercept (Y<sub>INT</sub> g/cm<sup>3</sup> STP)
- Error of the slope (S<sub>ERR</sub> g/cm<sup>3</sup> STP)
- Error of the y-intercept (YI<sub>ERR</sub> g/cm<sup>3</sup> STP)
- Correlation coefficient (Cc)

Using the results of the above calculations, the following can be calculated:

**BET Surface Area (m<sup>2</sup>/g):**

$$SA_{BET} = \frac{CSA \times (6.023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) \times (10^{18} \text{ nm}^2/\text{m}^2) \times (S + Y_{INT})}$$

where

CSA = analysis gas molecular cross-sectional area (nm<sup>2</sup>), user-entered on the Adsorptive Properties dialog box

**BET C value:**

$$C = \frac{S + Y_{INT}}{Y_{INT}}$$

**Volume of the Monolayer (cm<sup>3</sup>/g STP):**

$$V_M = \frac{1}{C \times Y_{INT}} = \frac{1}{S + Y_{INT}}$$

**Error of the BET Surface Area (m<sup>2</sup>/g):**

$$BET_{ERR} = \frac{SA_{BET} \times (S_{ERR}^2 + YI_{ERR}^2)^{0.5}}{Y_{INT} + S}$$



## Langmuir Surface Area

---

For each point designated for surface area calculations, the Langmuir<sup>3</sup> transformation is calculated as follows:

$$L_i = \frac{P_{rel_i}}{N_{ads_i}}$$

where  $L_i$  is in units of  $\text{g}/\text{cm}^3$  STP

A least-squares fit is performed on the  $(P_{rel_i}, L_i)$  designated pairs where  $P_{rel_i}$  is the independent variable and  $L_i$  is the dependent variable. The following are calculated:

- Slope ( $S$   $\text{g}/\text{cm}^3$  STP)
- Y-intercept ( $Y_{INT}$   $\text{g}/\text{cm}^3$  STP)
- Error of the slope ( $S_{ERR}$   $\text{g}/\text{cm}^3$  STP)
- Error of the y-intercept ( $YI_{ERR}$   $\text{g}/\text{cm}^3$  STP)
- Correlation coefficient ( $Cc$ )

Using the results of the above calculations, the following can be calculated:

**Langmuir Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ):**

$$SA_{LAN} = \frac{CSA \times (6.023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) \times (10^{18} \text{ nm}^2/\text{m}^2) \times S}$$

where

CSA = analysis gas molecular cross-sectional area ( $\text{nm}^2$ ), user-entered on the Adsorptive Properties dialog box

## Volume Adsorbed

---

For the  $I^{\text{th}}$  dose:

$$N_{gas_i} = N_{gas_{i-1}} + V_{LOW} \times \left[ \frac{P_{sys1_i}}{T_{sys1_i}} - \frac{P_{sys2_i}}{T_{sys2_i}} \right] \times \frac{T_{STD}}{P_{STD}}$$

$$N_{ads_i} = N_{gas_i} - P_{sam_i} + P_{STD} \times (V_{FC} + P_{sam_i} \times V_{ABT} \times C)$$

$$V_i = \frac{N_{ads_i}}{W_{sam}}$$

where:

- C = non-ideality correction factor, user-entered on Adsorptive Properties dialog box
- $N_{gas_i}$  = total amount of gas dosed into sample tube after  $I^{\text{th}}$  dose ( $\text{cm}^3$  STP)
- $N_{ads_i}$  = amount of gas adsorbed after equilibrating  $I^{\text{th}}$  dose ( $\text{cm}^3$  STP)
- $P_{STD}$  = standard pressure (760 mmHg)
- $P_{sys1_i}$  = system manifold pressure before  $I^{\text{th}}$  dose of gas onto sample (mmHg)
- $P_{sys2_i}$  = system manifold pressure after  $I^{\text{th}}$  dose of gas onto sample (mmHg)
- $P_{sam_i}$  = sample pressure after equilibrating  $I^{\text{th}}$  dose of gas onto sample (mmHg)
- $T_{sys1_i}$  = system manifold temperature before  $I^{\text{th}}$  dose of gas onto sample (K)
- $T_{sys2_i}$  = system manifold temperature after  $I^{\text{th}}$  dose of gas onto sample (K)
- $W_{sam}$  = weight of sample (g)
- $V_i$  = amount of gas adsorbed per gram of sample ( $\text{cm}^3/\text{g}$  STP)

**Apêndice 2: Resultados do teste de toxicidade aguda (*Daphnia similis*) utilizando programa estatístico Spearman Karber para calcular o CE(50); 48 hs.**

### Argila VP

| Teste    | 1  | 2   | 3   | 4    | Total vivos | Total mortos |
|----------|----|-----|-----|------|-------------|--------------|
| Controle | 0  | 0   | 0   | 0    | 20          | 0            |
| VP 100 % | ++ | +++ | +++ | ++++ | 8           | 12           |
| VP 70 %  | ++ | ++  | +   | ++++ | 11          | 9            |
| VP 50 %  | 0  | 0   | ++  | +    | 17          | 3            |

```

C:\DOCUME~1\User\Desktop\ECOTOX~1\jspear\tsk.exe
9
12
WOULD YOU LIKE THE AUTOMATIC TRIM CALCULATION<Y/N>?
y
DATE: 16/05/13          TEST NUMBER: 1          DURATION: 48 h
TOXICANT : efluente
SPECIES: daphnia

RAW DATA: Concentration      Number      Mortalities
-----  -----  -----
          .000                20          0
          50.000               20          3
          70.000               20          9
          100.000              20         12

SPEARMAN-KARBER TRIM:          40.00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:   EC50:          79.46
                             95% LOWER CONFIDENCE: 45.78
                             95% UPPER CONFIDENCE: 137.90
  
```

**Resultado VP: CE(I)50 = 79,46% (45,78 – 137,90%)**

Onde CE(I)50 = concentração nominal da amostra no início do ensaio, que causa efeito agudo a 50% dos organismos no tempo de exposição, nas condições do ensaio

### Argila A

| Teste    | 1    | 2    | 3    | 4    | Total vivos | Total mortos |
|----------|------|------|------|------|-------------|--------------|
| Controle | 0    | 0    | 0    | 0    | 20          | 0            |
| A 100 %  | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | 4           | 16           |
| A 70 %   | +    | 0    | 0    | +    | 18          | 2            |
| A 50 %   | 0    | 0    | 0    | 0    | 20          | 0            |

```

C:\DOCUME~1\User\Desktop\ECOTOX~1\jspear\tsk.exe
2
16
WOULD YOU LIKE THE AUTOMATIC TRIM CALCULATION<Y/N>?
y
DATE: 16/5          TEST NUMBER: 2          DURATION: 48 h
TOXICANT : e
SPECIES: d

RAW DATA: Concentration      Number      Mortalities
-----  -----  -----
          .000                20          0
          50.000               20          0
          70.000               20          2
          100.000              20         16

SPEARMAN-KARBER TRIM:          20.00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:   EC50:          85.82
                             95% LOWER CONFIDENCE: 80.85
                             95% UPPER CONFIDENCE: 91.11
  
```

**Resultado A: CE(I)50 = 85,82% (80,85– 91,11%)**

## Turfa

| Teste    | 1    | 2    | 3    | 4     | Total vivos | Total mortos |
|----------|------|------|------|-------|-------------|--------------|
| Controle | 0    | 0    | 0    | 0     | 20          | 0            |
| T 100 %  | ++++ | ++++ | ++   | +++++ | 5           | 15           |
| T 90 %   | +++  | ++++ | ++++ | ++    | 7           | 13           |
| T 70 %   | 0    | 0    | 0    | ++    | 18          | 2            |

```

C:\DOCUME~1\User\Desktop\ECOTOX~1\jspear\tsk.exe
13
15
WOULD YOU LIKE THE AUTOMATIC TRIM CALCULATION<Y/N>?
y

DATE: 16/5          TEST NUMBER: 3          DURATION: 48 h
TOXICANT : e
SPECIES: df

RAW DATA:  Concentration      Number      Mortalities
-----  -----
              (%)              Exposed
              .00                20              0
              70.00              20              2
              90.00              20              13
              100.00             20              15

SPEARMAN-KARBER TRIM:                25.00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:  EC50:      84.54
                          95% LOWER CONFIDENCE:  77.69
                          95% UPPER CONFIDENCE:  92.00

```

Resultado T: CE(I)50 = 84,54% (77,69– 92,00%)

## Carvão

| Teste    | 1     | 2     | 3     | 4     | Total vivos | Total mortos |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------------|
| Controle | 0     | 0     | 0     | 0     | 20          | 0            |
| E 50 %   | +++++ | +++++ | +++++ | +++++ | 0           | 20           |
| E 40 %   | +++   | +++   | ++++  | +++   | 7           | 13           |
| E 30 %   | +     | +     | +     | ++    | 15          | 5            |

```

C:\DOCUME~1\User\Desktop\ECOTOX~1\jspear\tsk.exe
13
20
WOULD YOU LIKE THE AUTOMATIC TRIM CALCULATION<Y/N>?
y

DATE: 16/5          TEST NUMBER: 4          DURATION: 48 h
TOXICANT : e
SPECIES: d

RAW DATA:  Concentration      Number      Mortalities
-----  -----
              (%)              Exposed
              .00                20              0
              30.00              20              5
              40.00              20              13
              50.00              20              20

SPEARMAN-KARBER TRIM:                25.00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:  EC50:      35.88
                          95% LOWER CONFIDENCE:  32.42
                          95% UPPER CONFIDENCE:  39.71

```

Resultado E: CE(I)50 = 35,88% (32,42–39,71%)

**Apêndice 3: Resultados do teste de toxicidade crônica (*Ceriodaphnia dubia*) utilizando o programa estatístico TOXSTAT 3.5 para calcular CENO, CEO e VC; 7 dias.**

**Efluente Bruto**

| Summary of Fisher's Exact Tests |                |                |             |          |
|---------------------------------|----------------|----------------|-------------|----------|
| GROUP                           | IDENTIFICATION | NUMBER EXPOSED | NUMBER DEAD | SIG 0.05 |
|                                 | CONTROL        | 10             | 1           |          |
| 1                               | 6.25           | 10             | 0           |          |
| 2                               | 12.5           | 10             | 0           |          |
| 3                               | 25.0           | 10             | 3           |          |
| 4                               | 50.0           | 10             | 10          | *        |
| 5                               | 100.0          | 10             | 10          | *        |

MORTALIDADE: PROVA EXATA DE FISCHER

| Title: TESTE 1 RICHARD        |                |                |                       |                   |                         |
|-------------------------------|----------------|----------------|-----------------------|-------------------|-------------------------|
| File: TESTE1                  |                | Transform:     |                       | NO TRANSFORMATION |                         |
| William's Test - TABLE 2 OF 2 |                |                | Ho: Control<Treatment |                   |                         |
| IDENTIFICATION                | COMPARED MEANS | CALC. WILLIAMS | SIG 0.05              | TABLE WILLIAMS    | DEGREES OF FREEDOM USED |
|                               | 0              | 14.5000        |                       |                   |                         |
| 6.25                          | 14.5500        | -0.0487        |                       | 1.6900            | k= 1, v=35              |
| 12.5                          | 11.0000        | 3.4084         | *                     | 1.7700            | k= 2, v=35              |
| 25.0                          | 8.1000         | 6.2326         | *                     | 1.7900            | k= 3, v=35              |

s = 2.2961

WARNING: Procedure has used isotonized means which differ from original (transformed) means.

NATALIDADE: TESTE DE QUI-QUADRADO; TESTE DE BARTLETT; e TESTE DE WILLIAMS

RESULTADOS: **CENO = 6,25 %; CEO = 12,5%; VC = 8,84%**

**Composto: Carvão Ativado e Argila VP**

Não foi observado efeito significativo de toxicidade em ambos os testes após o tratamento.

Testes utilizados:

MORTALIDADE: PROVA EXATA DE FISCHER

NATALIDADE: TESTE DE QUI-QUADRADO; TESTE DE BARTLETT; e TESTE DE WILLIAMS

### Apêndice 4: Modelo de planilha para o teste com a *Ceriodaphnia dubia*

| FICHA-TESTE DE AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE CRÔNICA PARA <i>Ceriodaphnia dubia</i> |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|---|-------|----------------|---|---|------|-----------------------|---|---|---|---|------|---------------|----------------|----------------|
| Amostra:  |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
| Início do Teste   | Hora  | Final do Teste |   |   | Hora | Organ. Origem cuba nº |   |   |   |   | Data | Hora          |                |                |
| Concentração da solução teste (%)   | Data  | 1              | 2 | 3 | 4    | 5                     | 6 | 7 | 8 | 9 | 10   | Total adultos | Total filhotes | Média filhotes |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   | Total |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   | Total |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   | Total |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   | Total |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   |       |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |
|   | Total |                |   |   |      |                       |   |   |   |   |      |               |                |                |

(+ ) adultas mortas ; M = organismo macho  
Validação do Ensaio

1) Taxa de mortalidade dos organismos do controle  $\leq 20\%$  2) N<sup>o</sup> médio de jovens produzidos no controle  $\geq 15$  (60% das fêmeas)

| Registros de dados Físico-químicos |              |         |         |         |       |                          |              |         |         |         |       |
|------------------------------------|--------------|---------|---------|---------|-------|--------------------------|--------------|---------|---------|---------|-------|
| pH                                 |              |         |         |         |       | Oxigênio Dissolvido (OD) |              |         |         |         |       |
| Solução Nova                       | Concent. (%) | Inicial | 1 troca | 2 troca | Final | Solução Nova             | Concent. (%) | Inicial | 1 troca | 2 troca | Final |
|                                    |              |         |         |         |       |                          |              |         |         |         |       |
|                                    |              |         |         |         |       |                          |              |         |         |         |       |
|                                    | Data         |         |         |         |       |                          | Data         |         |         |         |       |
|                                    | Resp.        |         |         |         |       |                          | Resp.        |         |         |         |       |
| Solução Velha                      | Concent. (%) | Inicial | 1 troca | 2 troca | Final | Solução Velha            | Concent. (%) | Inicial | 1 troca | 2 troca | Final |
|                                    |              |         |         |         |       |                          |              |         |         |         |       |
|                                    |              |         |         |         |       |                          |              |         |         |         |       |
|                                    | Data         |         |         |         |       |                          | Data         |         |         |         |       |
|                                    | Resp.        |         |         |         |       |                          | Resp.        |         |         |         |       |

#### Preparo das soluções-teste

Lote da água de diluição:

Inicial: \_\_\_\_\_ 1<sup>a</sup> troca: \_\_\_\_\_ 2<sup>a</sup> troca: \_\_\_\_\_ Em balão de \_\_ mL completar com água destilada.

| Concentração solução-teste | Vol. amostra (mL) | Responsável preparo inicial | Respons. 1 <sup>a</sup> troca | Respons. 2 <sup>a</sup> troca |
|----------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                            |                   |                             |                               |                               |
|                            |                   |                             |                               |                               |