



UFPB – Universidade Federal da Paraíba

CT – Centro de Tecnologia

PPGECAM – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental

**CARACTERIZAÇÃO DE LODOS E EFLUENTES INDUSTRIAIS  
GERADOS POR UMA EMPRESA DE BENEFICIAMENTO DE  
ARGILAS VISANDO O ATENDIMENTO À PNRS**

**NATAN PIRES SÁ**

SETEMBRO

2014

**NATAN PIRES SÁ**

**CARACTERIZAÇÃO DE LODOS E EFLUENTES INDUSTRIAIS  
GERADOS POR UMA EMPRESA DE BENEFICIAMENTO DE  
ARGILAS VISANDO O ATENDIMENTO À PNRS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental como requisito final para obtenção do título de Mestre em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba.

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Elisângela Maria Rodrigues Rocha, Dr<sup>a</sup>.

**Coorientador:** Prof. Rennio Felix de Sena, Dr.

João Pessoa – PB

2014

**"CARACTERIZAÇÃO DE LODOS E EFLUENTES INDUSTRIAIS GERADOS POR UMA EMPRESA DE BENEFICIAMENTO DE ARGILAS VISANDO O ATENDIMENTO À PNRS".**

**NATAN PIRES SÁ**  
Dissertação aprovada em 29 de setembro de 2014.

**Período Letivo: 2014.2**

  
**Profa. Dra. ELISÂNGELA MARIA RODRIGUES ROCHA**  
(Orientadora)

  
**Prof. Dr. RENNIO FELIX DE SENA**  
(Coorientador)

  
**Prof. Dr. GILSON BARBOSA ATHAYDE JUNIOR - UFPB**  
(Membro Interno)

  
**Prof. Dr. MARÇAL ROSAS FLORENTINO LIMA FILHO - UFCG**  
(Membro Externo)

  
**Prof. Dr. MAURÍCIO ALVES DA MOTTA SOBRINHO**  
(Membro Externo)

**João Pessoa/PB**  
**2014**

## DEDICATÓRIAS

Aos meus amados pais Newton e Jacinta, pelo seu grandioso amor que me acompanha todos os dias.

Aos meus queridos irmãos Newton e Nalane, à nossa união.

Aos meus sobrinhos Rodrigo, o “Pequeno Príncipe”, e os queridos Rodolpho e Roberto.

À minha amada esposa Flaviana, por estar ao meu lado, apoiando em todos os momentos.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, Provedor da Vida.

À minha família, pelo apoio constante.

À minha querida esposa Flaviana Cristina, pela atenção e paciência.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elisângela Maria Rodrigues Rocha, pelo acompanhamento e comprometimento incessantes, demonstrando sempre motivação nas pesquisas. Ao meu coorientador Prof. Dr. Rennio Felix de Sena pelas considerações importantes que vieram somar na realização desta dissertação.

À UFPB – Universidade Federal da Paraíba, de modo geral pela qualificação do corpo docente, influenciando de forma indelével, com os aspectos tecnológicos das disciplinas, o pensamento sobre o meio ambiente.

Ao LABSAN – Laboratório de Saneamento Ambiental, pela estrutura e disponibilidade para realização de caracterizações e armazenamento de amostras; ao LACOM – Laboratório de Combustíveis e Materiais, pela estrutura e suporte cedidos para a realização de caracterizações importantes; e ao LCA – Laboratório de Carvão Ativado, pela disponibilidade na realização de caracterizações.

À empresa paraibana de beneficiamento de argilas, na representação dos seus diretores, facilitadores e colaboradores, pelo fornecimento dos resíduos e efluentes, materiais e equipamentos para a realização das análises. À coordenadora técnica da indústria paraibana Dr<sup>a</sup> Jakeline Daniela, pelas sugestões e comentários sobre este trabalho.

Às(aos) colegas Ingrid Marinho, Eduardo Sousa, José Adriano Lins, Suelen Alves, Líbia Nayane, Herbet Bezerra, Arnayra Sonayra, Henrique Chacon, Gabriel de Sá, Simone (LCA), Alexandre (LCA), Anderson (LaCoM), dentre outros que direta ou indiretamente auxiliaram na elaboração desta dissertação.

*“O espírito de um homem se constrói a partir de suas escolhas”.*

*Friedrich Nietzsche*

## RESUMO

No âmbito industrial o entendimento das características dos materiais sólidos e líquidos usados como matérias-primas, perigosos ou não, é fundamental para a gestão sustentável dos mesmos na fabricação de produtos, sabendo-se que a heterogeneidade dos resíduos gerados limita o seu reúso. Este trabalho abordou a caracterização de lodos e efluentes provenientes de ensaios no setor de controle de qualidade de uma indústria de beneficiamento de argilas, visando propor alternativas de tratamento e disposição final conforme a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Foram realizadas as análises pH, salinidade, condutividade, sólidos totais dissolvidos (STD), densidade aparente, teor de umidade e sólidos totais (ST – fixos e voláteis). Observou-se que os lodos tiveram alta carga de material inorgânico (L1, L2, L4 e L5), sendo apenas o lodo L3 com alta carga de matéria orgânica volátil, devido aos solventes presentes. A partir das caracterizações dos lodos úmidos (“in natura”) e secos (desidratados e calcinados) por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no IV constatou-se que houve preservação do caráter típico de argilas e da presença de agente ativante. De acordo com as análises superficiais de BET, e ponto de carga zero (PCZ) vários dos lodos apresentaram baixas áreas superficiais, ou seja, indicando que haveria dificuldade de aplicação como adsorvente na remoção de poluentes em efluentes, mas eles podem ser incorporados em materiais cimentícios, vidros, e ainda, o lodo L3 pode ser indicado como fonte de energia para coprocessamento na indústria cimentícia. Quanto aos efluentes foram realizados testes de reutilização específicos para três efluentes (E1, E3 e E5), indicando-se preliminarmente que cada um pode ser reutilizado, seja em laboratório, como combustível, ou no próprio processo de origem.

**Palavras-chave:** lodos, efluentes, argilas, tratamento, PNRS.

## ABSTRACT

In the industrial segment the comprehension of the characteristics of solid and liquid materials used as raw materials, whether dangerous or not, is key to their sustainable management in manufacturing products, knowing that the heterogeneity of the wastes generated limit their reuse. This work addressed the characterization of sludges and effluents derived from tests in the quality control department of a beneficiation of clays industry, aiming to present treatment and disposal alternatives in accordance with the National Policy on Solid Waste (PNRS). Analyses of pH, salinity, conductivity, total dissolved solids (TDS), bulk density, moisture content and total solids (TS – fixed and volatile) were conducted. It was observed that the sludges had high load inorganic material (L1, L2, L4 and L5), being only the sludge L3 with high load volatile organic matter, due to the solvents present. From the characterization of wet sludge (“in natura”) and dried (dehydrated and calcinated) by X-ray diffraction (XRD) and IR spectroscopy, it was found that there was preservation of the typical character of clay and the presence of activating agent. According to BET analyses and point of zero charge (PZC), various sludges had low surface areas, indicating that there would be difficulty in applying them as an adsorbent for the removal of pollutants in wastewater, but they can be incorporated into cementitious materials and glasses. Moreover, sludge L3 can be indicated as a source of energy for coprocessing in cement industry. As for the effluents, tests for specific reuse of three effluents (E1, E3 and E5) were conducted, indicating preliminarily that each of them can be reused, either in the laboratory, as a fuel, or in the original process.

**Keywords:** sludges, effluents, clays, treatment, PNRS.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura cristalina 2:1 da bentonita.....	17
Figura 2 – Perfil da estrutura de uma montmorilonita.....	18
Figura 3 – Diagrama representativo de um cristal de argila.....	20
Figura 4 – Fluxogramas dos ensaios/processos de geração dos lodos e efluentes industriais.....	39
Figura 5 – Aspectos visuais dos lodos (a–e), e efluentes industriais (f–j).....	41
Figura 6 – Procedimento de amostragem dos lodos (ex.: lodo L1).....	42
Figura 7 – Fluxograma de caracterizações dos lodos e dos efluentes industriais.....	43
Figura 8 – Análise indireta do aproveitamento de E5: expansão da argila EN tratada no Ensaio 6 com E5, comparando com expansão da argila EN tratada com água (sem efluente E5).....	45
Figura 9 – Lodos industriais desidratados (a) e calcinados (b), após a determinação dos sólidos totais.....	55
Figura 10 – Difratoograma de raios-X da argila EN.....	58
Figura 11 – Difratoograma de raios-X da argila UN.....	58
Figura 12 – Espectro de IV das argilas naturais (a) EN e (b) UN.....	62
Figura 13 – Espectro de IV do lodo L1Td.....	64
Figura 14 – Espectro de IV do lodo L2Td.....	64
Figura 15 – Espectro de IV do lodo L4Td.....	66
Figura 16 – Espectro de IV do lodo L5Td.....	67
Figura 17 – Espectro de IV do lodo L1Tc.....	69
Figura 18 – Espectro de IV do lodo L2Tc.....	69
Figura 19 – Espectro de IV do lodo L3Tc.....	70
Figura 20 – Espectro de IV do lodo L4Tc.....	71
Figura 21 – Espectro de IV do lodo L5Tc.....	72
Figura 22 – TG/DTA da amostra de lodo L1Td.....	77

Figura 23 – TG/DTA da amostra de lodo L2Td. ....	78
Figura 24 – TG/DTA da amostra de lodo L1Tc.....	79
Figura 25 – TG/DTA da amostra de lodo L2Tc.....	79
Figura 26 – TG/DTA da amostra de lodo L3Tc.....	80
Figura 27 – Solvente E1 (a),solvente E1F (b) e Solvente comercial (c e d) , adicionados em proveta antes dos testes de reutilização. ....	83
Figura 28 – Solvente 1 no teste de reutilização (Ensaio 1). ....	84
Figura 29 – Ensaio 1: 1ª batelada (a) e 2ª batelada (b) com aproveitamento do efluente. ....	88
Figura 30 – Difratoograma de raios-X do lodo L1Td. ....	112
Figura 31 – Difratoograma de raios-X do lodo L2Td. ....	113
Figura 32 – Difratoograma de raios-X do lodo L4Td. ....	114
Figura 33 – Difratoograma de raios-X do lodo L5Td. ....	114
Figura 34 – Difratoograma de raios-X do lodo L1Tc.....	115
Figura 35 – Difratoograma de raios-X do lodo L2Tc.....	116
Figura 36 – Difratoograma de raios-X do lodo L3Tc.....	116
Figura 37 – Difratoograma de raios-X do lodo L4Tc.....	117
Figura 38 – Difratoograma de raios-X do lodo L5Tc.....	117

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compilação de técnicas de tratamento para lodos industriais.....	26
Tabela 2 – Identificação e classificação dos lodos e efluentes estudados. ....	40
Tabela 3 – Densidade aparente média dos lodos úmidos.....	51
Tabela 4 – Sólidos Totais dos lodos úmidos. ....	52
Tabela 5 – Classificação dos lodos úmidos pela relação entre teor de sólidos e água/solventes. ....	54
Tabela 6 – Análises físico-químicas dos lodos úmidos. ....	56
Tabela 7 – Análise físico-química por difração de raios-X das matérias-primas dos lodos.....	59
Tabela 8 – Identificação mineralógica dos lodos secos desidratados. ....	60
Tabela 9 – Identificação mineralógica dos lodos secos calcinados.....	61
Tabela 10 – Áreas superficiais específicas, volumes de poro e diâmetros de poro das principais argilas que geraram os lodos, dos lodos desidratados e calcinados.....	73
Tabela 11 – Resultados de PCZ dos lodos industriais. ....	75
Tabela 12 – Análises físico-químicas dos efluentes industriais.....	82
Tabela 13 – Resultados dos testes de reutilização (expansão) das argilas A, B, C, D em 2012. ....	85
Tabela 14 – Análises da ANP para combustíveis.....	86
Tabela 15 – Etapas de desidratação do lodo industrial L1.....	106
Tabela 16 – Etapas de desidratação do lodo industrial L2.....	107
Tabela 17 – Etapas de desidratação do lodo industrial L3.....	108
Tabela 18 – Etapas de desidratação do lodo industrial L4.....	110
Tabela 19 – Etapas de desidratação do lodo industrial L5.....	111
Tabela 20 – Resumo das identificações de bandas de vibração dos espectros de IV para os lodos secos. ....	118

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Unidades de empresas privadas receptoras de resíduos no Brasil em 2012. ....	32
Quadro 2 – Processos de tratamento de efluentes. ....	33
Quadro 3 – Processos físico-químicos aplicados ao tratamento de efluentes. ....	35

## SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO .....	15
1.1 OBJETIVOS .....	16
1.1.1 Objetivo geral .....	16
1.1.2 Objetivos específicos .....	16
2.0 REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1 ARGILAS.....	17
2.1.1 Definição .....	17
2.1.2 Características .....	18
2.1.3 Aplicações.....	21
2.2 LODOS.....	23
2.2.1 Classificação .....	23
2.3 TÉCNICAS DE TRATAMENTO PARA LODOS.....	24
2.4 DISPOSIÇÃO FINAL PARA LODOS .....	31
2.5 EFLUENTES .....	32
2.6 TÉCNICAS DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES .....	34
2.7 DISPOSIÇÃO FINAL PARA EFLUENTES.....	36
3.0 METODOLOGIA.....	37
3.1 ETAPAS DO TRABALHO .....	37
3.2 CARACTERIZAÇÕES CRISTALOGRÁFICA, ESPECTROSCÓPICA, SUPERFICIAIS E TÉRMICA DOS LODOS INDUSTRIAIS .....	46
3.2.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	46
3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV) .....	47
3.2.3 Análise Superficial (Método BET).....	47
3.2.4 Análise do Ponto de Carga Zero (PCZ).....	48
3.2.5 Análise Termogravimétrica com Análise Térmica Diferencial (TG/DTA).....	49

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
4.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DOS LODOS INDUSTRIAIS .....	50
4.1.1 Densidade Aparente.....	51
4.1.2 Sólidos Totais, Voláteis e Fixos.....	52
4.1.3 Desidratação e Calcinação.....	54
4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS LODOS INDUSTRIAIS .....	56
4.3 CARACTERIZAÇÕES CRISTALOGRÁFICA, ESPECTROSCÓPICA, SUPERFICIAIS E TÉRMICA DOS LODOS INDUSTRIAIS .....	57
4.3.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	57
4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV) .....	62
4.3.3 Análise Superficial (Método BET).....	72
4.3.4 Análise do Ponto de Carga Zero (PCZ).....	75
4.3.5 Análise Termogravimétrica com Análise Térmica Diferencial (TG/DTA).....	76
4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS .....	81
4.4.1 pH, salinidade, condutividade, STD.....	81
4.4.2 Análises de Reutilização de Efluentes Industriais .....	83
4.4.2.1 Efluente E1 no Ensaio 1.....	83
4.4.2.2 Efluente E3 para uso como combustível .....	85
4.4.2.3 Efluente E5 no Ensaio 6.....	87
4.5 POSSIBILIDADES DE APLICAÇÃO E/OU DISPOSIÇÃO FINAL.....	88
4.5.1 Para os Lodos Industriais .....	89
4.5.2 Para os Efluentes Industriais.....	91
5.0 CONCLUSÕES .....	93
REFERÊNCIAS .....	95
APÊNDICE A.....	106
APÊNDICE B.....	112
APÊNDICE C.....	118

# **Capítulo 1**

## **1.0 INTRODUÇÃO**

O gerenciamento adequado dos resíduos sólidos gerados pelas atividades industriais é fundamental para evitar a poluição ambiental e os impactos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente.

Considerando-se a necessidade de um desenvolvimento sustentável e as regulamentações cada vez mais exigentes, as empresas e outras instituições necessitam adotar medidas de controle ambiental para garantia da sua sustentabilidade. Uma destas regulamentações é a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei Nº 12.305/2010, a qual apresenta diretrizes relativas à gestão integrada dos resíduos sólidos, incluindo os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis, além de prever um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem, da reutilização e destinação ambientalmente adequada dos rejeitos (SIMIÃO, 2011; MMA, 2014).

Destaca-se que, sendo um resíduo industrial deve-se conhecer a estrutura organizacional e o processo produtivo, bem como, os mecanismos de controle de fugas, desperdícios e rejeitos, para efeito de reutilização dos mesmos, o que se torna, em alguns casos, obstáculo à inovação e às oportunidades para melhoria da gestão ambiental no âmbito industrial (OLIVEIRA, 2006).

Observa-se que quanto mais eficiente for o controle de qualidade de um processo industrial, maior será a quantidade de lodo gerado no final deste processo. A separação do lodo nos sistemas de tratamento de efluentes, por exemplo, é uma prática necessária e complexa, tornando crítico o acúmulo desse material (lodo) devido ao seu volume e elevada umidade, o que exige uma atenção extra quanto ao seu armazenamento antes da disposição final. Essa situação é mais agravante considerando-se a falta de áreas adequadas para a disposição de rejeitos industriais. A disposição final do lodo industrial exige processamento adequado e acondicionamento em condições especiais tornando o processo oneroso (VERAS E POVINELLI, 2004).

Dentre as diversas tipologias industriais pode-se destacar o processo de beneficiamento de argilas, sendo que os impactos mais comuns dessa tipologia são àqueles devido ao uso de efluentes, que geralmente contem metais pesados, ânions tóxicos, compostos orgânicos (espumantes, surfactantes, óleos); bem como a produção de poeira e ruídos na etapa de cominuição (moagem), as emanações gasosas e o próprio rejeito que é conhecido como lodo (RUBIO & TESSELE, 2002).

O presente trabalho objetivou-se identificar e classificar, segundo a NBR 10.004:2004, os lodos e efluentes gerados no setor de controle de qualidade de uma empresa de beneficiamento de argilas, e verificar a reutilização ou reciclagem desses resíduos de acordo com suas características, buscando atender a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Caracterizar os lodos e efluentes industriais gerados no setor de controle de qualidade de uma indústria paraibana de beneficiamento de argilas, visando propor uma destinação e/ou reaproveitamento destes resíduos, em atendimento à Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

### **1.1.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

- Classificar os lodos e efluentes industriais segundo as normas ABNT NBR 10.004:2004 e Resolução CONAMA nº 23 de 1996;
- Analisar as alternativas para o aproveitamento dos lodos com base nas análises: cristalográficas, superficiais e térmicas.
- Investigar o reaproveitamento de efluentes da indústria de beneficiamento de argilas.



# Capítulo 2

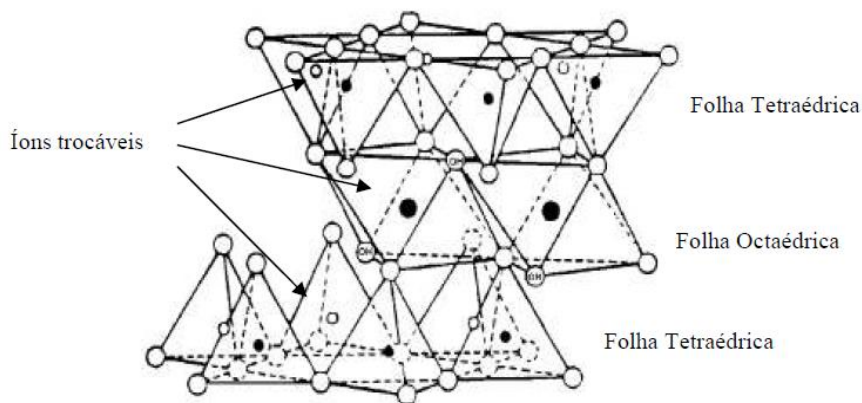
## 2.0 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 ARGILAS

#### 2.1.1 Definição

Argilas são formadas principalmente por um grupo de minerais: os argilominerais, também chamados de “silicatos em camadas” ou filossilicatos, os quais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados, com estruturas cristalinas estabelecidas por camadas (“folhas”) contínuas de tetraedros de óxido de silício ( $\text{SiO}_4$ ), ordenados de forma hexagonal, condensados com camadas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (Figura 1), sendo a maioria naturalmente constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões normalmente abaixo de 2  $\mu\text{m}$ . (COELHO, SOUZA SANTOS & SOUZA SANTOS, 2007).

**Figura 1** – Estrutura cristalina 2:1 da bentonita.

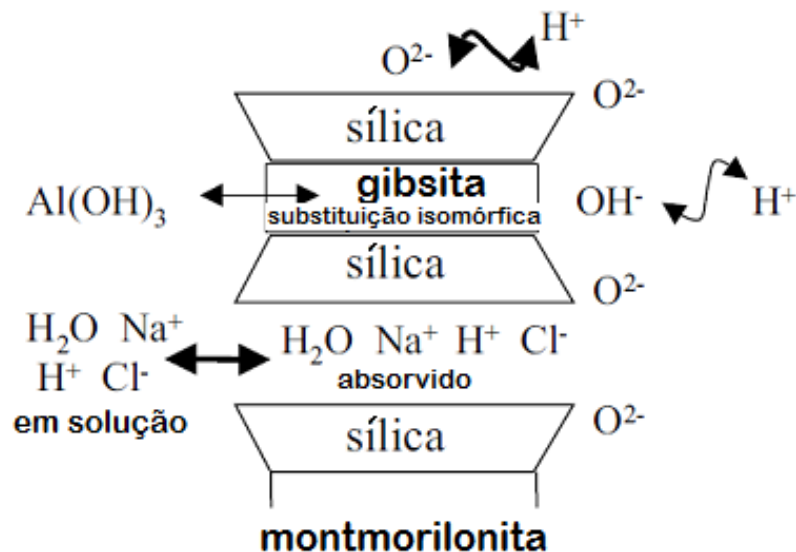


Fonte: SILVA JÚNIOR, DANTAS & LIMA, 2007.

A bentonita pertence a um grupo de argilominerais, podendo-se classificá-los em termos de membro da série montmorilonita-beidelita ou nontronita-beidelita,

sendo a montmorilonita (esmectita dioctaédrica) o argilomineral mais abundante dentre eles (SANTOS, 1989), do *grupo das esmectitas*, com estrutura em camadas e espaços interlamelares onde se alojam as moléculas de água com os respectivos cátions hidratáveis (LOPES, 2006), e a fórmula química geral podendo ser dada por  $M_xnH_2O (Al_{2x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2$  (ODOM, 1984). Bentonitas são argilas que possuem como cátions de compensação (trocáveis)  $Na^+$  e  $Ca^{+2}$ , em que a montmorilonita, de unidade estrutural tipo 2:1 é representada por duas folhas de tetraedros de sílica ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumínio ligados pelas faces laterais. Esta estrutura apresenta maior coesão e capacidade de adsorção (pela alta área superficial) do que a estrutura 1:1 (grupo da caulinita) (ROSSETTO et al., 2009). A Figura 2 apresenta um modelo ilustrativo em perfil da estrutura de uma montmorilonita.

**Figura 2** – Perfil da estrutura de uma montmorilonita.



Fonte: Traduzido de GAJO & LORET, 2007.

### 2.1.2 Características

Geralmente nas argilas as camadas iônicas interiores são constituídas pelas partículas coloidais de carga negativa, o que conseqüentemente atrai íons positivos para cada cristal do coloide (exemplos:  $H^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ), sendo possível a formação de uma dupla camada iônica. A camada iônica exterior é formada pelos

cátions retidos, atraídos para a superfície de carga negativa. Associada à camada de cátions que invadem a superfície adsorptiva das partículas de argila há uma grande quantidade de moléculas de água (LOPES, 2006).

Uma forma fácil de detecção da expansão interlamelar e de determinação do caminho da molécula para entrar no espaço interlamelar de argilas é a reação denominada *intercalação*. Estudos sobre a interação de diferentes tipos de moléculas orgânicas em argilominerais mostraram que o espaçamento basal de uma argila natural hidratada pode diminuir, aumentar ou não ser alterado, dependendo do grau de hidratação da argila obtida e do tamanho das moléculas intercaladas (MORAIS et al., 2007).

O mecanismo de intercalação pode ser classificado em dois tipos: (1) a troca de íons disponíveis quando dispostos em um solvente (geralmente água), e (2) através da interação de íon-dipolo. Trata-se de fixar moléculas orgânicas com grupos polares, como álcoois e amidas, aos cátions interlamelares trocáveis, em que as espécies negativas interagem com as cargas positivas dos cátions, formando estruturas rígidas em torno de cada íon interlamelar, em que geralmente não se utiliza água/solvente. A intercalação de moléculas polares também pode ocorrer por ligações de hidrogênio formadas com os átomos de oxigênio das camadas de silicato. A intercalação no estado sólido não utiliza água para lavar a argila, como no caso da troca de cátions, sendo mais prático e econômico para industrialização (AVELINO, 2013).

Em relação às propriedades adsorptivas, a estrutura das argilas pode ser apresentada como partículas em forma de placas (Figura 3), em algumas contendo principalmente silício e minerais afins, e em outras alumínio e magnésio (LOPES, 2006).

Entretanto, os processos de adsorção são complexos, pois no campo superfícies minerais naturais são frequentemente revestidas com finas camadas de precipitados, a exemplo de óxidos de ferro e matéria orgânica, o que torna difícil o entendimento das reações em escala atômica sob condições reativas. Em muitas reações de adsorção de traços de metais em partículas há uma lenta incorporação do metal adsorvido na matriz sólida, nem sempre ocorrendo o verdadeiro equilíbrio.



Esmeclitas que incham e que não incham apresentam diferença nos cátions trocáveis, mas têm semelhantes composições mineralógicas, sendo para as que não incham: cálcio e magnésio ou um grau elevado de magnésio e ferro em substituição isomórfica na folha tetraédrica. Para as que incham, se o cálcio e o magnésio forem trocados totalmente pelo sódio, a propriedade de inchamento e de dispersão espontânea em água é adquirida se o magnésio e o ferro em substituição isomórfica forem em baixa proporção (SOUZA SANTOS, 1992 apud BARAÚNA, 2006).

A respeito da influência do pH sobre as propriedades das argilas, são apresentados os fatores: troca iônica: na qual os sítios de carga permanente da argila são ocupados de acordo com a ordem relativa das afinidades dos íons  $H^+ > K^+ > Na^+$ . A substituição de um sítio X-Na por um sítio X-H ou X-K leva à contração de volume; complexação de superfície: adsorção de íons  $H^+$  nas bordas/arestas de argilas leva à contração, enquanto adsorção de íons  $OH^-$  leva à expansão de volume, sendo que efeitos de pH induzidos sobre propriedades mecânicas de argilas ocorrem com complexação de superfície e troca iônica, possivelmente concomitantes; blindagem elétrica: blindagem de repulsão elétrica entre partículas carregadas por íons solvatados na camada difusa leva à contração do volume. No sentido geral, quatro mecanismos de transferência entre as fases sólidas e fluidas são apresentadas: (1) hidratação, (2) troca de íons, (3) acidificação e (4) alcalinização, participando estes dois últimos para modificar a carga (elétrica) da argila. Transferências de massa entre sólido-fluido ocorrem geralmente pela carga elétrica dos minerais da argila, e esta carga elétrica é modificada por alteração do pH da fase fluida (GAJO & LORET, 2007).

### **2.1.3 Aplicações**

Por um longo período histórico o uso das argilas foi direcionado apenas para fabricação de objetos cerâmicos, mas seu uso expandiu-se para as aplicações tecnológicas, como: adsorção em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, recuperação de óleos isolantes e automotivos, remoção de fenol e de corantes em efluentes, na remediação de solos, impermeabilização de aterros sanitários, ajustamento das propriedades reológicas de fluidos de perfuração de

petróleo e de tintas, além de carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos, fármacos e como suportes para catalisadores. Quando ativadas as argilas são aplicadas no refino de óleos minerais, vegetais e animais, sendo suas funções desodorizar, desidratar, neutralizar e/ou descolorir (PAULA, 2011).

Adicionalmente, a bentonita também é utilizada em outras atividades industriais, como: lama para perfuração, aglomerante para areia de fundição, aglomerante para alimentos de animais, aglomerante e substrato para pesticidas e remédios, aglomerante para pelotização de minério de ferro, *liners* minerais em aterros e lagoas de estabilização, espessantes para paredes diafragma, e floculantes (WAELKENS, 2010).

De acordo com Luz et al. (2004) a bentonita é o segundo insumo mineral mais usado na formulação de fluidos de perfuração de poços de petróleo, e por causa das características físico-químicas (pequeno tamanho de partículas, elevada área superficial, alta carga elétrica superficial e capacidade de expansão) as suspensões de bentonitas possuem excelentes propriedades reológicas (tixotropia).

As bentonitas modificadas podem ser utilizadas como agente espessador em tintas e cosméticos, como agente estabilizador em lubrificantes e para remoção de poluentes orgânicos. Em geral, a eficiência na remoção de poluentes aumenta com a densidade de adsorção do surfactante e com o comprimento da cadeia hidrocarbônica (LUZ et al., 2004).

O uso de tecnologias alternativas, como é o caso de sistemas de purificação com argilas modificadas, são feitos com sucesso na separação final dos poluentes presentes em resíduos industriais, uma vez que os tratamentos convencionais utilizados para efluentes contendo metais pesados e/ou derivados do petróleo geram grandes quantidades de lodo e normalmente não atendem aos limites legais de lançamento (BERTAGNOLLI, ARAÚJO & SILVA, 2011).

A descoberta de grandes reservas no Brasil central possibilitou ao mercado interno a criação de diversos produtos derivados de argila. A vermiculita, por exemplo, com camadas estruturais semelhantes às da bentonita (2:1), é um adsorvente eficiente e de baixo custo para o tratamento de águas residuárias na indústria de revestimentos. Isto foi observado por Santos & Masini (2007), os quais obtiveram em estudo percentuais de extração (remoção) de Cd (II), Pb (II), Cu (II)

em torno de 76% em pH 6,5. No entanto, exemplificou-se a limitação dos parâmetros de adsorção em água deionizada para o desempenho de um adsorvente na presença de matrizes complexas (águas residuais). Assim, o desempenho do adsorvente deve ser avaliado diretamente na amostra que vai ser tratada, pois o elevado teor de compostos orgânicos no efluente pode diminuir a adsorção de Cu (II) e Pb (II) por exemplo, devido à possível formação de complexos solúveis entre os cátions de metais pesados e os compostos orgânicos, ou por ser suprimida a adsorção dos íons metálicos pelos minerais argilosos porque há competição por sítios de adsorção desses íons com ligantes orgânicos (SANTOS & MASINI, 2007).

## 2.2 LODOS

As indústrias devem realizar periodicamente a classificação dos seus resíduos gerados, em particular os lodos considerando que cada um possui efluentes, aditivos, solventes, matéria prima com características distintas, havendo variação das frações sólidas de acordo com a natureza do efluente tratado, com as quantidades e tipos de aditivos utilizados e com as reações que ocorrem durante o tratamento ou processo aplicado (SCHNEIDERS et al., 2011).

### 2.2.1 Classificação

A ABNT NBR 10.004:2004 estabelece a classificação e as definições para os resíduos sólidos (ABNT NBR 10.004:2004) em Resíduos Classe I – Perigosos e Classe II – Não Perigosos. Os lodos industriais deste trabalho enquadram-se na Classe I, devido as suas características, porém nem todos os lodos industriais são perigosos. De acordo com a referida norma, a periculosidade, característica de Resíduos - Classe I, é determinada pelas características de *inflamabilidade*, *corrosividade*, *reatividade*, *toxicidade* e *patogenicidade*, e estas são codificadas como:

D001: qualifica o resíduo como inflamável;

D002: qualifica o resíduo como corrosivo;

D003: qualifica o resíduo como reativo;

D004: qualifica o resíduo como patogênico.

D005 a D052: qualifica o resíduo como tóxico.

A NBR 10.004:2004 contém anexos, estabelecendo quais são os constituintes perigosos e seus códigos nesta classificação, conforme os resíduos sejam originados de:

Fontes não específicas (anexo A da norma);

Fontes específicas (anexo B da norma).

E conforme sua periculosidade contenha:

Substâncias que conferem periculosidade (anexo C da norma);

Substâncias agudamente tóxicas (anexo D da norma);

Substâncias tóxicas (anexo E da norma).

### **2.3 TÉCNICAS DE TRATAMENTO PARA LODOS**

Vários tipos de poluentes em resíduos industriais produzidos no mundo podem ser separados em dois grupos com elevada toxicidade: os metais pesados e os compostos orgânicos derivados do petróleo. Por causa dos aspectos nocivos desses contaminantes ao meio ambiente e à vida humana as legislações no mundo estão se tornando mais rigorosas, considerando que tratamentos convencionais utilizados para efluentes contendo metais pesados e/ou compostos orgânicos, além de gerar grandes quantidades de lodo, normalmente não atendem aos limites legais de lançamento, sendo necessário o uso de tecnologias alternativas, como é o caso de sistemas de purificação com argilas modificadas, utilizados com sucesso na separação final dos poluentes (BERTAGNOLLI, ARAÚJO & SILVA, 2011).

A seleção da melhor sequência de processo para tratamento de lodo requer investigações preliminares para determinação das suas características (SPINOSA, 1985). Segundo Haugan & Mininni (1981) apud Spinosa (1985), os processos de tratamento de lodo podem ser divididos, além do tratamento preliminar, em: *compactação, estabilização, desidratação, tratamento final e disposição final*. Cada grupo inclui parâmetros gerais de caracterização, como pH, alcalinidade, sólidos



suspensos, voláteis e totais, densidade do resíduo seco, tamanho de distribuição de partícula, dentre outros específicos.

Na Tabela 1 há uma compilação de técnicas para tratamento de lodos, seja considerando as vantagens e desvantagens, seja em relação aos custos e/ou ao aproveitamento dos lodos em outros processos.

Vale ressaltar que também podem ser aplicados ao lodo processos de reprocessamento visando à fabricação de outros produtos (LIMA & FERREIRA, 2007), e de aproveitamento, por meio de simples modificações físicas e/ou químicas, para que não seja visto como rejeito, mas seja agregado valor para uma nova aplicação a partir da composição química, área superficial, porosidade, ponto de carga zero (PCZ), dentre outras análises.

**Tabela 1** – Compilação de técnicas de tratamento para lodos industriais.

TECNICAS TÉRMICAS	CARACTERÍSTICAS GERAIS	VANTAGENS	DESVANTAGENS
<b>Incineração</b>	Consiste na oxidação térmica sob alta temperatura para a decomposição da matéria orgânica, transformando-a em uma fase gasosa e outra sólida, objetivando a diminuição do volume, peso, ou eliminação do resíduo, e as cinzas serem devidamente dispostas (LIMA & FERREIRA, 2007).	Implica na destruição das substâncias orgânicas presentes no lodo através da combustão, obtida na presença de excesso de oxigênio (SANTOS, 2003). A energia gerada pode ser vendida, resultando assim em recursos financeiros para os municípios (LIMA, 2001).	Não elimina a necessidade da disposição em aterros, considerando que as cinzas resultantes ainda são poluentes.
<b>Pirólise</b>	Processo com admissão restrita de ar e em temperaturas mais baixas que na incineração, mas suficientes para garantir a inertização dos resíduos (em torno de 500 °C) (MELO et al, 2008), ou realizada na ausência de oxigênio. Os gases emanados durante o processo são: N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CO e CO <sub>2</sub> (NOVI, 2011).	Redução de massa e volume, simplicidade operacional; descentralização do tratamento por pequenos reatores pirolíticos permite que o resíduo seja tratado na própria unidade de geração, evitando problemas com seu acondicionamento, coleta e transporte; admite, através da decomposição térmica, a recuperação de energia das frações orgânicas (MELO et al, 2008). O resíduo carbonoso obtido da pirólise pode ser usado na adsorção de poluentes gasosos (tolueno, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, e poluentes líquidos tais como o fenol, mercúrio, etc.) (MOCELIN, 2007).	Similarmente às cinzas da incineração, neste caso o resíduo sólido resultante possui elevadas concentrações de metais pesados e, portanto, deve ser estabilizado (ISCHIA et al., 2011).

**Tabela 1** – Compilação de técnicas de tratamento para lodos industriais (*cont.*).

TÉCNICAS TÉRMICAS	CARACTERÍSTICAS GERAIS	VANTAGENS	DESVANTAGENS
<b>Gaseificação</b>	<p>Conversão de combustíveis sólidos em gasosos por reações termoquímicas envolvendo vapor quente e ar, ou oxigênio, em quantidades inferiores ao mínimo teórico para a combustão (NOVI, 2011). Utiliza-se temperatura elevada e matéria-prima carbonosa, em um transportador de energia gasosa contendo monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano, vestígios de hidrocarbonetos superiores tais como etano e eteno, água e vários contaminantes, tais como pequenas partículas de <i>char</i> (carbono grafitado), cinzas, alcatrões e óleos. Na oxidação parcial usa-se ar, oxigênio, vapor de água ou uma mistura destes (BRIDGWATER, 1995).</p>	<p>O ambiente e as altas temperaturas (até 1200 °C) nas câmaras de combustão provocam redução da formação de CO, NO<sub>x</sub> e material particulado, prevenindo a formação de dioxinas e furanos (NOVI, 2011).</p>	<p>Em relação às aplicações de gaseificação da biomassa: apesar de estarem se tornando comerciais (ex.: queima associada e cogaseificação), os processos ainda não operaram suficientemente para fornecer dados reais de desempenho e custos (LORA et al. 2012). A presença de compostos inorgânicos como cloretos na fase gasosa leva a sérios problemas de corrosão (KRUSE, 2009).</p>

**Tabela 1** – Compilação de técnicas de tratamento para lodos industriais (*cont.*).

TÉCNICAS TÉRMICAS	CARACTERÍSTICAS GERAIS	VANTAGENS	DESVANTAGENS
<b>Vitrificação</b>	É o aquecimento de massa de resíduo pela passagem de corrente elétrica, pirolisando os contaminantes orgânicos e imobilizando metais tóxicos numa matriz vitrificada (LIMA, 2001). Envolve a conversão dos resíduos em um vidro estável e homogêneo (silicato) por meio de fusão, com a possível modificação da composição de partida com aditivos (COLOMBO et al., 2003).	Ambientalmente adequado devido à alta resistência química do vidro em várias condições ambientais; os componentes perigosos são atômicamente ligados (incorporados) na rede do vidro, impedindo a liberação para o meio ambiente (PISCIELLA et al., 2001; COLOMBO et al., 2003). É considerado mais conveniente para a disposição de resíduos perigosos contendo grandes quantidades de metais pesados e poluentes orgânicos (BERNSTEIN et al., 2002).	Utiliza capital e energia intensivos, e a conversão dos vidros obtidos em cerâmica de vidro pode acarretar custos adicionais notáveis (BERNARDO et al, 2006).
<b>Plasma</b>	São aplicadas ao resíduo temperaturas de 1300–1700 °C (entrada) até 6000 °C (durante o processo), pela aplicação de correntes elétricas, sendo escória e cinzas os produtos finais (cerca de 10% do resíduo inicial) (LIMA, 2001). Como subprodutos do processo têm-se <i>slag</i> (produto vitrificado resultante da gaseificação por plasma) e energia (NOVI, 2011).	Elimina de forma satisfatória os resíduos industriais, domésticos, hospitalares, animais mortos, etc; transforma o resíduo em escória de fácil destinação final; possibilita a recuperação das energias contidas nos resíduos (LIMA, 2001).	Altos custos de operação e manutenção; necessidade de mão-de-obra especializada; possibilidade de poluir o ar quando mal projetado e/ou executado (LIMA, 2001); presença nos materiais (tratados) de resíduos que geram compostos tóxicos e corrosivos (NASCIMENTO, 2007).

**Tabela 1** – Compilação de técnicas de tratamento para lodos industriais (cont.).

TÉCNICAS TÉRMICAS	CARACTERÍSTICAS GERAIS	VANTAGENS	DESVANTAGENS
<b>Micro-ondas</b>	O resíduo é processado em forno (industrial) com aquecimento por micro-ondas, em que após o resfriamento e moagem o resíduo é disposto em aterro sanitário (LIMA & FERREIRA, 2007). Ao contrário das energias convencionais de condução e convecção, neste caso o aquecimento é através de ondas eletromagnéticas: radiações de baixa energia cuja intensidade de energia não é capaz de romper ligações químicas, apenas rotação de moléculas bipolares e movimento de íons (SANTOS, 2007).	Ausência de emissão de efluentes líquidos; sem emissões gasosas; não emite odores ou ruídos; rigorosa desinfecção; não há adição de produtos químicos; manutenção de baixo custo (PEREIRA, SILVA & SOUZA, 2012). É considerada uma ferramenta eficiente para melhorar a desidratabilidade de um lodo, por causa de seus efeitos “térmico” e “atérmico”. Wojciechowska (2005) apud Tyagi & Lo (2013) aplicou irradiação por micro-ondas (3 min de tempo de reação) para o condicionamento de lodo e observou diminuição de 73% e 84% em resistência específica à filtração (SRF, em inglês) de uma mistura de lodos, lodo primário com resíduo de lodo ativado, digerida anaerobicamente, respectivamente.	Custo operacional relativamente alto; o resíduo não sofre diminuição do seu volume, necessitando de trituração (PEREIRA, SILVA & SOUZA, 2012).

**Tabela 1** – Compilação de técnicas de tratamento para lodos industriais (*concl.*).

TÉCNICAS TÉRMICAS	CARACTERÍSTICAS GERAIS	VANTAGENS	DESVANTAGENS
<b>Coprocessamento</b>	É um processo de destruição térmica através de fornos de cimento (LIMA & FERREIRA, 2007). No processo de produção do cimento a temperatura do material deve passar de 1400 °C, e a temperatura dos gases do forno vai até 2000 °C, sendo necessário o uso de combustíveis de alto valor energético, podendo ser usados os resíduos: restos de solventes, tinner, pneus, porquanto o processo de queima em fornos de cimento é capaz de reduzir a utilização de carvão ou óleo combustível (TOCCHETTO, 2012).	Usa-se o resíduo como potencial energético e substituição de matéria-prima na indústria cimenteira (LIMA & FERREIRA, 2007). Por questões ambientais, materiais que podem ser utilizados, como argilas calcinadas, diatomitos, rochas vulcânicas, sílica ativa, têm a vantagem de promover a redução da quantidade de aluminato tricálcico, componente do <i>clínquer</i> (matéria-prima do cimento) (TOCCHETTO, 2012). A destruição do resíduo é total e não gera cinzas, pois o material da queima é incorporado à matriz do clínquer, eliminando a disposição em aterros (LIMA & FERREIRA, 2007).	Não são todos os resíduos que podem ser coprocessados (LIMA & FERREIRA, 2007).
TÉCNICA HÍBRIDA	FUNDAMENTOS		
<b>Micro-ondas–alcalino/ácido</b>	Estudos têm reportado que o pré-tratamento combinado térmico-químico alcança significativamente maior solubilização de sólidos suspensos voláteis em relação aos tratamentos individuais térmico e químico de lodo, métodos convencionais mais demorados. Por isso, tratamentos combinados químico—micro-ondas provêm um método alternativo, e dentre os estudos realizados para investigação dos efeitos de híbridos para pré-tratamentos alcalino—micro-ondas sobre solubilização de lodo está a utilização de 0,2 g NaOH/g sólidos secos, a 120–170 °C por 5 min, havendo 50–70% da solubilização de sólidos suspensos voláteis e 80% da solubilização de DQO (TYAGI & LO, 2013).		

## 2.4 DISPOSIÇÃO FINAL PARA LODOS

O método de disposição de resíduos sólidos urbanos (incluindo os lodos) denomina-se aterro sanitário, que constitui o principal sistema de destinação dos resíduos sólidos gerados nos centros urbanos, respeitando-se suas características e envolvendo conhecimento multidisciplinar para que medidas de proteção sejam aplicadas de modo a minimizar os impactos sobre o solo, o ar, a água e a população do entorno pelos subprodutos da degradação destes resíduos. (NASCIMENTO, 2007; PHILLIPS & MONDAL, 2014; BRENTANO, 2006).

Os aterros industriais requerem projeto e execução elaborados a partir dos tipos de materiais que receberão, especialmente quanto aos resíduos perigosos, devendo tais materiais possuírem no máximo 70% de umidade, serem estáveis, pouco solúveis e não voláteis. É importante observar que os ácidos, as bases fortes, os materiais inflamáveis, explosivos e resíduos radioativos não podem ser dispostos em aterros industriais, a menos que sejam empregadas técnicas especiais de pré-tratamento: estabilização, encapsulamento, solidificação e vitrificação (PAIXÃO, 2012).

A Resolução CONAMA nº 313 de 29 de outubro de 2002 dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, e no artigo 1º determina que os resíduos gerados pelas indústrias devem sofrer controle específico e devem ser objeto do processo de Licenciamento Ambiental (CONAMA, 2013).

No Brasil, no ano de 2008 havia 154 empresas privadas receptoras de resíduos em operação; em 2009 este número foi a 160, e depois para 264 unidades em 2012 (Quadro 1), segundo dados da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos – ABETRE (ABETRE, 2012).

De acordo com dados da SUDEMA em 2004, a Paraíba não possuía aterro sanitário para os resíduos perigosos sendo necessário que as indústrias se alertem para construção de um Aterro para Resíduos Industriais Perigosos (ARIP) ou Central de Resíduos para disposição final dos próprios resíduos (SILVA, 2004). Segundo a ABETRE, em 2011 e 2012 ainda não tinham sido identificados aterros para resíduos perigosos (Classe I) e não-inertes (Classe II A), respectivamente, na Paraíba. Apenas os estados do Espírito Santo, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa

Catarina e Rio Grande do Sul possuem pelo menos 2 aterros Classe I. Já em termos de tratamento dos resíduos, a Paraíba conta apenas com 1 unidade de incineração da Serquip, na capital João Pessoa, e 3 unidades licenciadas para coprocessamento: Cimpor (em João Pessoa), Eco-Processa/Lafarge e Votorantim Poty (em Caaporã) (ABETRE, 2012).

**Quadro 1** – Unidades de empresas privadas receptoras de resíduos no Brasil em 2012.

<b>Tecnologia</b>	<b>Unidades existentes</b>
Aterros para Resíduos Classe I	16
Aterros para Resíduos Classe II–A	79
Incineradores industriais	23
Unidades de blendagem para coprocessamento	18
Cimenteiras licenciadas para coprocessamento	35
Tratamento de resíduos eletroeletrônicos (REE)	36
Outras tecnologias	57
<b>TOTAL</b>	<b>264</b>

Fonte: ABETRE, 2012.

## 2.5 EFLUENTES

Os resíduos líquidos provenientes dos processos de tratamento de minérios contêm sólidos em suspensão e uma variada gama de compostos. Algumas das características e propriedades químicas e físico-químicas em águas de processo são (RUBIO & TESSELE, 2002):

- para óxidos silicatos: condutividade de 130–550  $\mu\Omega$  (o que seria 0,0077–0,0018  $\mu\text{S}$ ), sólidos dissolvidos de 1–1100 ppm, sólidos suspensos de 0,4–1900 ppm, DQO de 0,2–36 ppm e pH de 5–11;
- para não metálicos: condutividade de 650–17.000  $\mu\Omega$  (o que seria 0,0015–0,0059  $\times 10^{-2}$   $\mu\text{S}$ ), sólidos dissolvidos de 190–18.500 ppm, sólidos suspensos de 4–360.000 ppm, DQO de 2–40 ppm e pH de 5–11.



Os tratamentos por processos físico-químicos são indicados para os efluentes inorgânicos, e são recomendados para os efluentes com contaminantes orgânicos os tratamentos por processos físico-químicos ou biológicos, sendo este último quando o efluente orgânico apresenta características biodegradáveis. Suschka et al. (1996) apud Schiavolin (2001) relataram os compostos orgânicos voláteis mais comuns em processos de tratamento: tolueno, benzeno, xileno, 1-3,5 trimetilbenzeno, 1,4-diclorobenzeno, diclorometano, clorofórmio e tetracloroetileno. Muitos dos compostos orgânicos são tratados em processos biológicos, porém outros, como os organoclorados já são muito pouco biodegradáveis, dificultando a aplicabilidade deste tipo de tratamento. No Quadro 2 são apresentados processos de tratamento por categorias.

**Quadro 2** – Processos de tratamento de efluentes.

Categorias	Processos
Químicos	Calcinação, oxidação catalítica, eletrólise, hidrólise, neutralização, oxidação, fotólise, precipitação e redução
Biológicos	Lodo ativado, lagoa aerada, digestores anaeróbios, compostagem, tratamento enzimático, filtros biológicos e lagoas de estabilização
Físicos	Adsorção em carvão, adsorção em resina, centrifugação, destilação, eletrodialise, evaporação, extração líquido-líquido, filtração, precipitação, sedimentação, flotação, cristalização fria, separação magnética de alto gradiente, troca iônica, osmose reversa, dessorção pelo ar ( <i>air stripping</i> ), dessorção pelo vapor ( <i>steam stripping</i> ) e ultrafiltração.

Fonte: SCHIAVOLIN, 2001.

Considerando a complexidade dos efluentes industriais e a diversidade de compostos presentes, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser abordado de forma específica, ou seja, é preciso desenvolver determinado tratamento para um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados a um grande número de efluentes. Deste modo, o foco é encontrar alternativa que permita não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas sim a sua completa mineralização (FREIRE et al, 2000).

Os compostos aromáticos (BTX – Benzeno, Tolueno e Xilenos, e outros alquilbenzenos) constituem 10–59% da gasolina (massa/massa) e nos

hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41–62%. A aditivação à gasolina com cerca de 20–25% de etanol aumenta a probabilidade de contaminação de águas subterrâneas por BTX, pois o etanol é completamente miscível em água, então por efeito de cosolvente aumenta a solubilização e migração de BTX, os quais apresentam respectivamente 1760, 532 e 163–185 mg/L de solubilidade em água. Os hidrocarbonetos aromáticos, mais tóxicos que os alifáticos, têm maior mobilidade em sistemas solo-água representada pelo menor coeficiente de partição entre octanol-água, o que implica em uma lenta absorção no solo, i.e., transporte preferencial via água (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA, LEAL, 2004).

## 2.6 TÉCNICAS DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES

A descontaminação de efluentes quando estes contêm metais tóxicos pode ser realizada através dos processos de: *neutralização/precipitação química, troca iônica, adsorção por carvão ativado, separação por membrana, eletrólise/eletrorredução/eletrodialise* e por *processos biológicos* (GABALLAH & KILBERTUS, 1998). Para o tratamento de efluentes gerados principalmente em laboratórios de pesquisa destaca-se a neutralização/precipitação química devido sua simplicidade e baixo custo, quando, por exemplo, adiciona-se hidróxido de sódio até ser atingido o pH de neutralização do efluente (TARLEY & ARRUDA, 2003).

Na indústria, os mecanismos mais utilizados de agregação, nas diversas etapas da *separação sólido/líquido*, são a adição de sais que induzem a coagulação e/ou a adição de polímeros floculantes, destacando-se a aplicação no tratamento e reúso de águas e efluentes, o tratamento da drenagem ácida de minas e a floculação seletiva. São técnicas emergentes de agregação: Processo FF® (Floculação-Flotação), RGF® (Reator Gerador de Flocos), e Adsorção por flocos em leite expandido/fluidizado (OLIVEIRA e RUBIO, 2011).

No Quadro 3 estão apresentados diferentes tipos de processos físico-químicos referentes ao tratamento de efluentes.

**Quadro 3** – Processos físico-químicos aplicados ao tratamento de efluentes.

Tratamento	Processo
Tratamento com membranas	- Nanofiltração e osmose reversa; - Ultrafiltração, microfiltração e filtração.
Coagulação/floculação	- Remoção de orgânicos pela coagulação com sais de ferro e de alumínio; - Precipitação de metais por eletrodialise.
Adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos	- Carvão ativado; - Adsorventes não convencionais: organoargilas, hidroTiO <sub>2</sub> , óxidos metálicos, hidrogéis ácidos, serragem: quitosana, algas marinhas, hidroxiapatita, zeólitas, casca de sementes; - Resinas de intercâmbio; - Óxidos metálicos: Fe(OH) <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .
Separação sólido/líquido	- Filtração, floculação, flotação e sedimentação.

Fonte: LEÓN, 2002.

Para purificação de resíduos industriais com contaminantes orgânicos cita-se a tecnologia de extração supercrítica, em que estes são adsorvidos em matrizes sólidas, como a argila modificada. A *Extração com Fluidos Supercríticos* (EFS) surgiu para superar métodos convencionais de extração e purificação de rejeitos industriais, porque nas condições supercríticas os fluidos possuem características e propriedades físico-químicas especiais: são não inflamáveis, atóxicos, possuem alta taxa de transferência de massa e ajustável poder de extração de compostos orgânicos dependendo da densidade (CARNEIRO et al., 2002).

O processo de *Flotação de Partículas Adsorativas* (FPA) é outro tratamento para remoção de contaminantes de efluentes líquidos, o qual inclui novos adsorventes e dispositivos de flotação. Em um estudo de Féris et al. (2004) foi apresentada alta eficiência de remoção por FPA utilizando como veículos rejeitos de beneficiamento de carvão e bentonitas modificadas, os quais demonstraram boa adsorção e características de flotação para remoção de óleos, corantes e íons de metais pesados, tais como cobre, zinco e níquel.

Dentre outros, os tratamentos do tipo EFS e FPA tem como base a adsorção, um fenômeno de separação em que componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. O adsorvato é a substância no estado adsorvido, enquanto que a substância a ser adsorvida (aquela que ainda

não está em contato com a superfície) é chamada de adsorvente, e sendo chamado de adsorvente o material sobre o qual a adsorção ocorre (ZUIM, 2010).

Por outro lado, a busca por um adsorvente de baixo custo e facilmente disponível conduziu à investigação de materiais com potencial adsorvente de metais originados de produtos agrícolas e biológicos juntamente com subprodutos industriais (KAPOOR & VIRARAGHAVAN, 1995).

## 2.7 DISPOSIÇÃO FINAL PARA EFLUENTES

Para disposição adequada dos efluentes tem-se a norma NBR 9800, denominada “Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário”, que além de definir a expressão *efluentes de processo industrial* como: despejos líquidos provenientes das áreas de processamento industrial, que comprovadamente apresentem poluição por produtos utilizados ou produzidos no estabelecimento, sugere os valores limites dos parâmetros a serem observados. A referida norma considera o tratamento adequado aquele que, a critério do órgão controlador, atenda às finalidades pretendidas em termos de remoção de poluentes (ABNT NBR 9800, 1987).

Ainda, é importante observar a Resolução do CONAMA Nº 430/2011, a qual estabelece dentre outros pontos, no Art. 16: “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis [...] II, os padrões de lançamento de efluentes” em que são apresentados os valores máximos exigidos para parâmetros inorgânicos (metais, sulfeto, nitrogênio amoniacal total, etc.) e para parâmetros orgânicos, dentre os quais estão o tolueno (máx. 1,2 mg/L) e o xileno (1,6 mg/L) (CONAMA, 2012).

# Capítulo 3

## 3.0 METODOLOGIA

### 3.1 ETAPAS DO TRABALHO

Inicialmente realizou-se a divisão dos lodos e efluentes a serem estudados por grupo de características em comum, relacionadas com o(s) ensaio(s)/processo(s) do setor de controle de qualidade que gerou(aram) cada um. Depois foram feitas a classificação e posterior avaliação de aproveitamento a partir de testes de reutilização ou tratamento final.

O trabalho foi dividido em 5 etapas, conforme descrições a seguir:

#### 1ª etapa – Separação, identificação e classificação

Foram separados 5 tipos de lodos industriais e 5 tipos de efluentes industriais, sendo 1 destes denominado “produto”, para efeito de nomenclatura neste trabalho, pois se trata de um insumo fornecido por outra indústria. Depois os materiais foram agrupados por características em comum para identificação segundo os ensaios/processos de origem, conforme fluxograma (Figura 4).

Em seguida definiu-se uma classificação preliminar para estes resíduos sólidos e líquidos com base na ABNT NBR 10.004:2004 e no Anexo 2 da Resolução CONAMA nº 23 de 1996, conforme Tabela 2.

Os lodos e efluentes investigados neste trabalho foram gerados de acordo com os ensaios, por exemplo, um determinado lodo pode ser formado a partir de dois ensaios<sup>1</sup> diferentes, mas em ambos foi utilizado um mesmo tipo de solvente. Assim, tal lodo gerado por dois ensaios foi identificado por um único código. Seguem as descrições dos referidos ensaios que originaram os lodos e efluentes:

**Ensaio 1:** Adição de uma quantidade de argila (sólido) em um solvente (qualquer solvente pode ser utilizado neste ensaio), o qual ocupa o volume de

---

<sup>1</sup>Ensaio neste trabalho significam as análises ou processos laboratoriais que geraram os lodos e efluentes industriais.

aferição em uma proveta 100 mL. Assim, mede-se a absorção ou expansão da argila em mL/2 g após 24 h de repouso (CEMP, 2003).

**Ensaio 2:** É realizado agitando-se uma quantidade de argila em uma mistura de dois solventes orgânicos, e depois colocando a mistura resultante em células para rotação horizontal com aquecimento maior que 100 °C em estufa rotativa. Os solventes orgânicos não podem ser divulgados, haja vista que este ensaio se trata de um procedimento para testes fornecido por outra indústria.

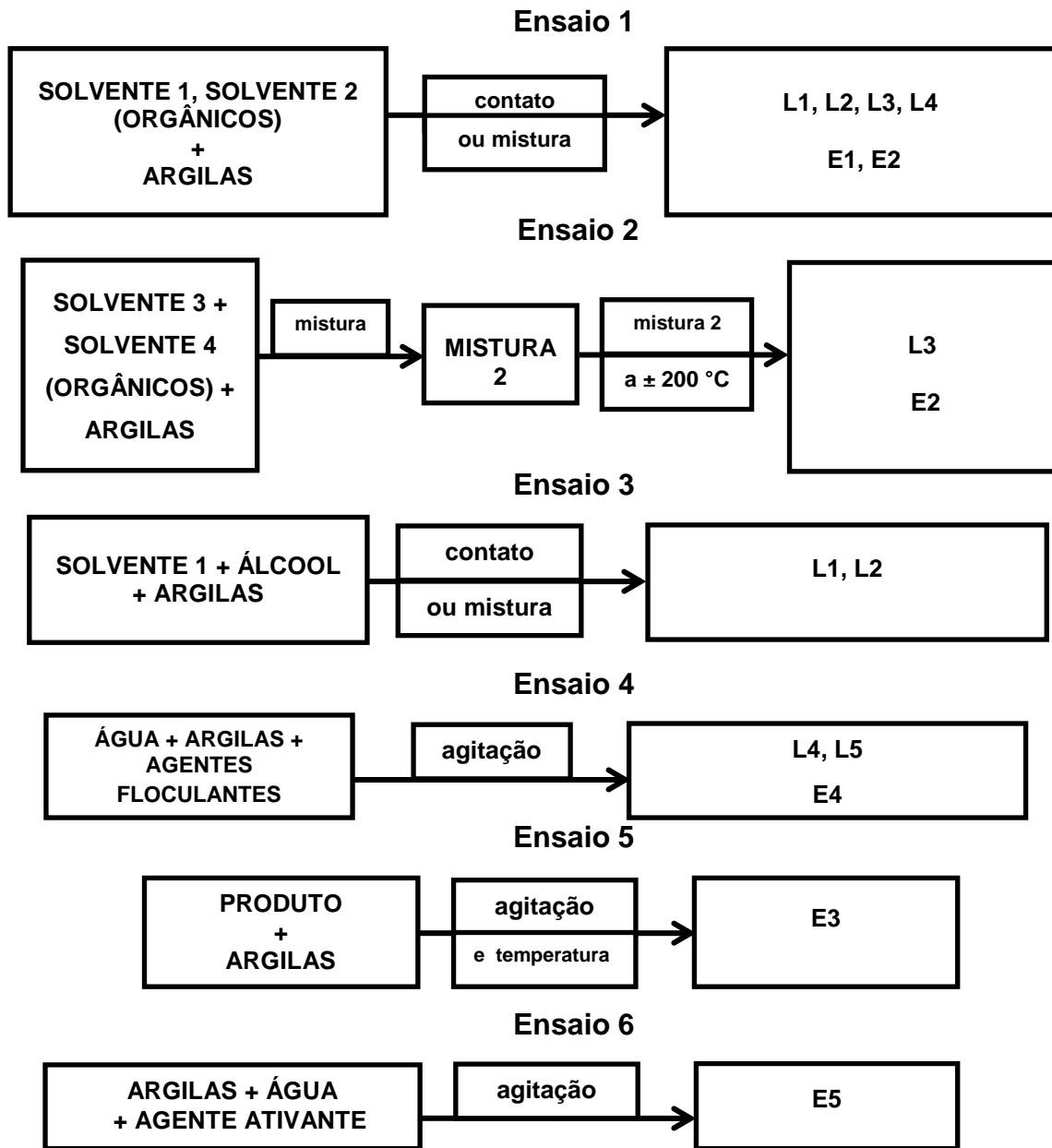
**Ensaio 3:** É iniciado agitando-se uma quantidade de argila em uma mistura de dois solventes, e depois avaliando sua consistência de acordo com os procedimentos padronizados para determinada aplicação industrial.

**Ensaio 4:** Utilizando o equipamento de Jar-test adicionam-se quantidades de argila e de um agente flocculante em vários recipientes contendo volume fixo de um efluente, sendo observadas as velocidades de decantação/aglomeração das massas em cada recipiente.

**Ensaio 5:** Trata-se de um processo em que se adiciona quantidade de argila em um volume do produto que está agitando e aquecendo. Depois a mistura é filtrada para análise. Neste caso, o produto foi fornecido por uma usina do segmento de biocombustíveis, para testes.

**Ensaio 6:** Consiste no processo de dispersão (método convencional) industrial em que se agita uma quantidade de argila em água, e depois se adiciona uma quantidade de agente ativante. Após determinado período de agitação, ao final são obtidos: o produto (argila) que será seco, moído e peneirado para granulometria desejada, e o efluente, o qual também foi utilizado neste trabalho sendo denominado E5.

Figura 4 – Fluxogramas dos ensaios/processos de geração dos lodos e efluentes industriais.



Na Tabela 2 estão apresentadas as identificações e as classificações dos lodos e efluentes industriais.

**Tabela 2** – Identificação e classificação dos lodos e efluentes estudados.

Identificação			Classificação (NBR 10.004:2004)	
Código	Descrição	Ensaio	Classe	Código
L1	Argila (A*), solvente 1, etanol (pode conter água e frações de agente ativante)	1,3	Classe I	F003
L2	Argila (A*), solvente 1, solvente 2, etanol, (contém água)	1,3	Classe I	F003, F005
L3	Argila (A*), solvente 3, solvente 4, etanol (pode conter água e frações de agente ativante)	1,2	Classe I	D001
L4	Argila, solvente 1, solvente 3, etanol, agentes flocculantes (pode conter água)	1,4	Classe I	F003, D001
L5	Argila, Pa**, Tr***, agente flocculante dissolvido, água	4	Classe II A	—
E1	Solvente 1 residual**** (contém frações de argilas)	1	Classe I	F003
E2	Solvente 3, solvente 4 (contém frações de argilas)	1,2	Classe I	D001
E3	Produto (contém frações de argilas)	5	Classe I	D001
E4	Água residual (contém fração de argila+Pa+Tr +agente flocculante dissolv.)	4	Classe II A	—
E5	Efluente do Ensaio 6 (contém fração de argilas)	6	Classe II A	—

Fonte: Acervo do autor, 2012; NBR 10.004:2004.

Legenda:

\*A representa argila tratada pelo Ensaio 6.

\*\*Pa representa Portlandita artificial.

\*\*\*Tr representa Tridimita.

\*\*\*\*Solvente 1 residual representa os reagentes das marcas: FMaia (reagente P.A. – Para Análise), Casa do Laboratório, Cinética Química (P.A.) e Chemco (P.A.) utilizados no Ensaio 1.

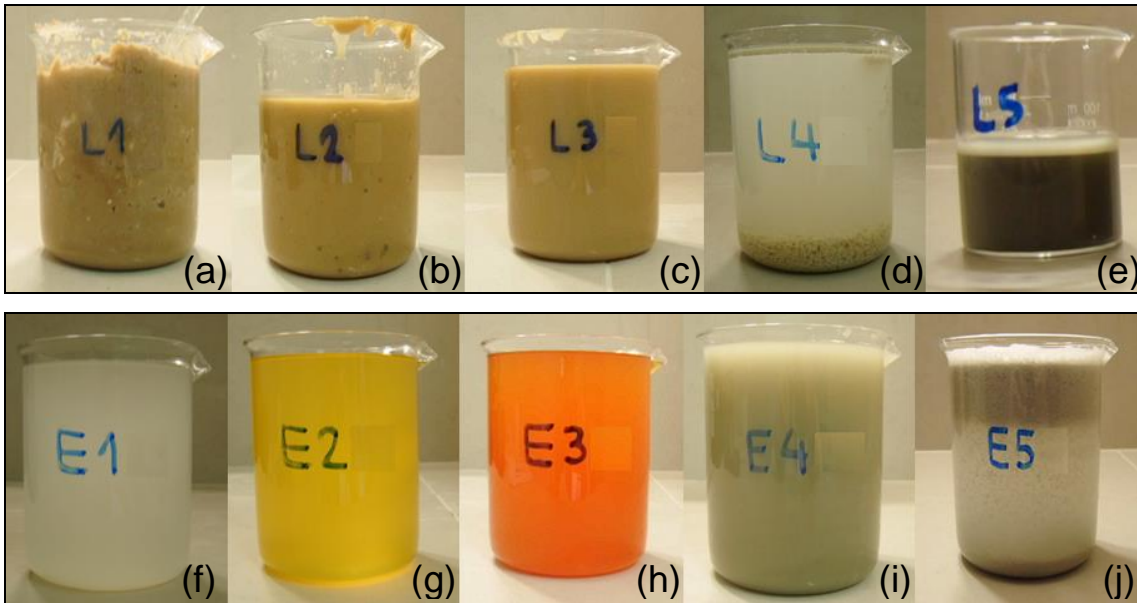
Nota:

O etanol usado na geração de L1, L2, L3 e L4 é álcool etílico 70%, utilizado na limpeza das provetas para remoção do solvente 1 remanescente, para a não contaminação posterior do solo.

Na Figura 5 são apresentados os aspectos dos lodos e efluentes usados neste trabalho.



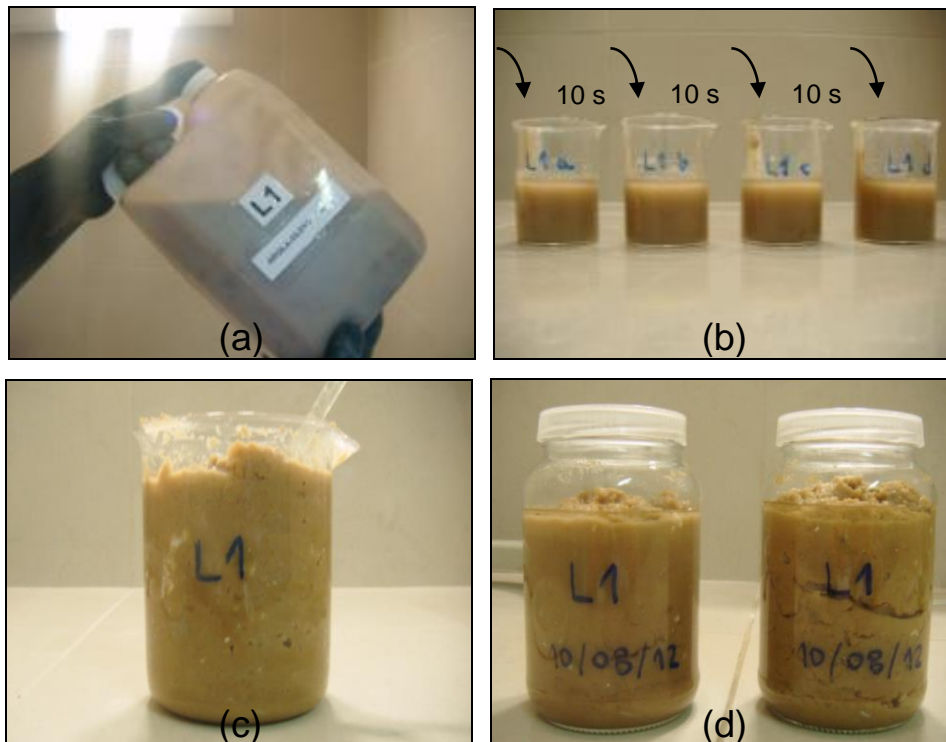
**Figura 5** – Aspectos visuais dos lodos (a–e), e efluentes industriais (f–j).



### 2ª etapa – Amostragem e Armazenamento para análises

Cada lodo foi retirado do recipiente original de armazenamento (bombona de polietileno, Figura 6a), que esteve abrigado em um galpão sujeito a temperaturas de 23 a 28 °C e umidade relativa do ar de 58 a 80%, e transferido para béqueres de vidro. Para homogeneização das alíquotas utilizaram-se bastões de vidro. Retiraram-se 4 alíquotas (volume total aproximado de 240 mL) de cada bombona de lodo, sendo separadas após intervalos de 10 segundos de agitação manual (Figura 6b). Estas alíquotas foram colocadas em um béquer de vidro com volume 1000 mL (Figura 6c). Neste momento, foram realizadas as leituras de pH, salinidade, condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos, com um único aparelho: multiparâmetro portátil modelo ExStik II® da Extech (precisão  $\pm 0,01$  para pH e  $\pm 0,1$  para os demais parâmetros), tendo sido calibrado previamente. As amostras de lodo foram armazenadas em recipientes (potes) de vidro (Figura 6d) com tampa plástica, em condições ambiente de temperatura e umidade relativa do ar, como já citadas.

**Figura 6** – Procedimento de amostragem dos lodos (ex.: lodo L1).



O mesmo procedimento de amostragem dos lodos foi realizado para os efluentes, os quais foram após agitação, a fim de obter uma amostragem representativa, armazenados em frascos de vidro âmbar.

### 3ª etapa – Caracterização dos lodos (úmidos e secos) e dos efluentes

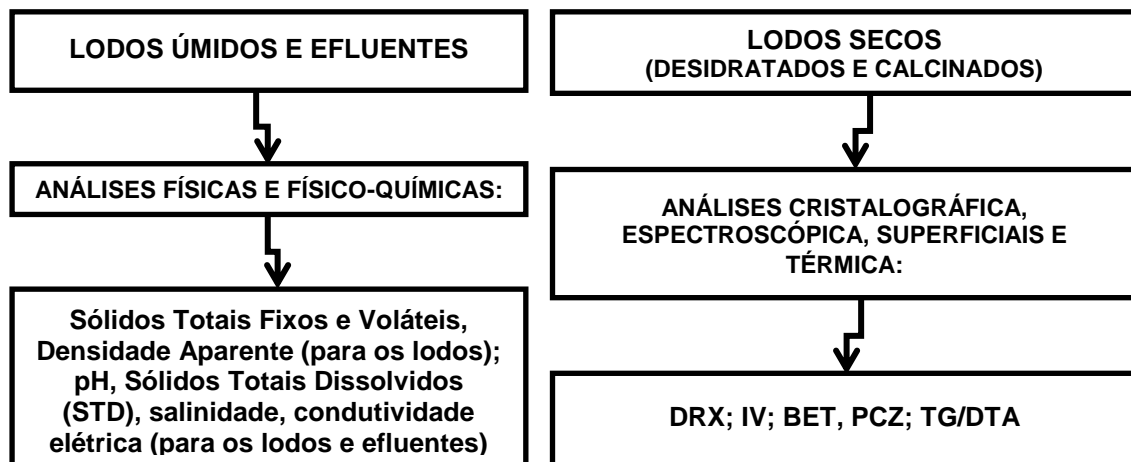
Para efeito de especificação neste trabalho, *lodo úmido* é aquele cujo estado físico é o mesmo do armazenamento/amostragem para análises (após processo de geração); e *lodo seco* é aquele apresentado na forma de pó após etapa de desidratação (durante um período máximo de 24 h)/moagem/peneiramento (lodo desidratado) ou após a etapa de calcinação/peneiramento (lodo calcinado). Nestes dois casos a peneira utilizada foi de granulometria 200 malhas (mesh), abertura 0,074 mm segundo especificação ABNT (CPTECH, 2012), para que as amostras estivessem na forma de pó fino, ou seja, uma adequação/condicionamento para as caracterizações cristalográfica, espectroscópica, superficiais e térmica.

Os lodos secos, desidratados e calcinados, foram caracterizados quanto às suas estruturas físicas e químicas a partir das análises: difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (IV), análise superficial (BET) e Análise Termogravimétrica com Análise Térmica Diferencial (TG/DTA), visando verificar a sua potencialidade de aproveitamento.

Também foi realizado o ponto de carga zero (PCZ) para esses lodos secos no intuito de identificar o pH de equilíbrio da amostra de adsorvente (lodo), a partir do seu contato com diferentes soluções aquosas de pH ácido a básico — de pH 2 a pH 12 —, para observar o pH de equilíbrio em que a superfície do adsorvente possui carga neutra.

A Figura 7 apresenta o fluxograma de caracterização nesta etapa da pesquisa: as caracterizações dos lodos (nos estados úmido e seco) e dos efluentes gerados nos ensaios do controle de qualidade da indústria de beneficiamento de argilas.

**Figura 7** – Fluxograma de caracterizações dos lodos e dos efluentes industriais.



O pH, a condutividade elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), os sólidos totais dissolvidos (STD) e a salinidade (ambos obtidos em ppm ou ppt) foram determinados usando o aparelho multiparâmetro portátil conforme já mencionado anteriormente (2ª etapa – Amostragem e Armazenamento para análises). De acordo com o método padrão

internacional ASTM D2624 a medição de condutividade elétrica é dada em pS/m, porém os resultados neste trabalho foram apresentados em  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

As análises da série de Sólidos Totais (Fixos e Voláteis) foram realizadas em duplicata, e seguiram o procedimento *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1992)*, conforme descrito em Silva & Oliveira (2001). Os tratamentos térmicos de desidratação a 105 °C, assim como a calcinação a 550 °C, além de atender as análises da série de sólidos totais, foram realizados no sentido de adequar os materiais a uma forma seca para serem submetidos às caracterizações de DRX, IV, BET, PCZ e TG/DTA, as quais exigem um baixo teor de umidade dos materiais a serem analisados.

Para densidade aparente utilizou-se o procedimento do manual industrial CPTECH (2012) sendo o cálculo realizado pela equação 1:

$$d \text{ (g/mL)} = \frac{m}{V} = \frac{m_{pa} - m_p}{V} \quad (1)$$

Onde d = densidade, em g/mL,

m = massa da amostra, em g,

V = volume ocupado na proveta, em mL,

$m_{pa}$  = massa da proveta com amostra, em g,

$m_p$  = massa da proveta, em g.

#### 4ª etapa – Análises de reutilização de efluentes

Nesta etapa foram selecionados para análise (teste) apenas 3 efluentes: E1, E3 e E5 — determinou-se que o efluente E2 não seria testado por ser uma mistura de solventes, e E4 por conter agente flocculante dissolvido, os quais necessitariam passar por uma etapa de separação preliminar.

##### a) *Efluente E1 no Ensaio 1:*

Foram utilizadas 4 amostras, sendo dois tipos de argila, cada uma tratada de acordo com a descrição do Ensaio 6, e ainda, em duas concentrações diferentes do agente ativante. Realizou-se o teste 1, que foi o teste de aproveitamento dessa argila como matéria-prima do novo ensaio de expansão (Ensaio 1) com os efluentes E1 (solvente 1 residual) e E1F (solvente 1 residual filtrado por gravidade utilizando

um filtro de papel qualitativo de procedência alemã, marca UNIFIL, 80 g, diâmetro ( $\emptyset$ ) 33 cm, teor de cinzas máx. 0,1%).

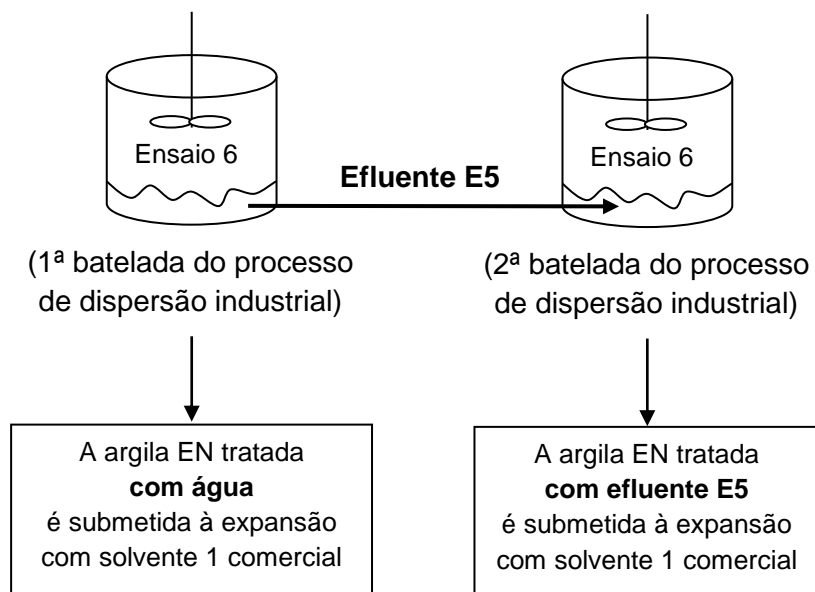
b) *Efluente E3 para uso como combustível:*

Foram realizadas as análises: Ponto de névoa ( $^{\circ}\text{C}$ ), Ponto de fluidez ( $^{\circ}\text{C}$ ), Ponto de entupimento de filtro a frio ( $^{\circ}\text{C}$ ) máx., Lubricidade a  $60^{\circ}\text{C}$  ( $\mu\text{m}$ ), Viscosidade cinemática a  $40^{\circ}\text{C}$  ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ), Teor de água (ppm) máx., Massa específica a  $20^{\circ}\text{C}$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ), Estabilidade à oxidação a  $110^{\circ}\text{C}$  (h) mín., e Ponto de fulgor ( $^{\circ}\text{C}$ ) mín., segundo especificações da Resolução ANP N $^{\circ}$  7/2008. Foram analisados os efluentes E3 (produto) e E3F (produto filtrado por gravidade utilizando um filtro de papel qualitativo conforme especificação anterior), no intuito de avaliar se os mesmos atendem os limites estabelecidos pela ANP para combustíveis.

c) *Efluente E5 originado do Ensaio 6:*

Foi testado o aproveitamento do efluente E5 proveniente da 1 $^{\text{a}}$  batelada do Ensaio 6. Para isso foi preparada uma 2 $^{\text{a}}$  batelada para o teste de reutilização e em seguida, verificou-se a qualidade da argila usada nas bateladas com e sem reutilização do E5, para fins de verificação de alguma alteração e comprovação da viabilidade do reuso deste efluente no lugar da água. Coletou-se uma amostra da argila EN tratada de cada batelada, após serem secas, moídas e peneiradas em 200 mesh, realizou-se a um ensaio de expansão, aplicando o solvente 1 comercial P.A. (marca Cinética Química), conforme o fluxograma da da Figura 8.

**Figura 8** – Análise indireta do aproveitamento de E5: expansão da argila EN tratada no Ensaio 6 com E5, comparando com expansão da argila EN tratada com água (sem efluente E5).



É importante ressaltar que a amostra analisada neste caso foi a argila EN produzida com o efluente E5 (a fim de verificar se apresenta expansão equivalente à mesma produzida com água), sendo a análise de expansão em solvente comercial, não em efluente E1, diferentemente da análise *Efluente 1 em Ensaio 1* descrita anteriormente, onde argilas produzidas no Ensaio 6 com água foram analisadas por expansão nos respectivos efluentes, E1 e E1F.

#### 5ª etapa – Estudo das alternativas para aplicações e/ou disposição final

O estudo das alternativas para aplicações e/ou disposição final dos lodos e efluentes foi realizado a partir da verificação das características físicas, físico-químicas, cristalográfica, superficiais e térmica dos resíduos e com base na pesquisa bibliográfica quanto aos processos sendo empregados a nível nacional e internacional.

## **3.2 CARACTERIZAÇÕES CRISTALOGRÁFICA, ESPECTROSCÓPICA, SUPERFICIAIS E TÉRMICA DOS LODOS INDUSTRIAIS**

### **3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)**

Para a caracterização por DRX das amostras dos lodos desidratados e calcinados utilizou-se a metodologia de comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão, coletado e mantido pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* – JCPDS, que são códigos de referência internacionais constantes nos bancos de dados de diferentes equipamentos para difração de raios-X.

Para os lodos desidratados foi utilizado o difratômetro Shimadzu modelo LabX XRD 6000, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  (voltagem de 30 kV e corrente elétrica de 30 mA), com varredura de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$ , velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , e aquisição de 6 segundos por passo. As análises foram realizadas no LaCoM – Laboratório de Combustíveis e Materiais, localizado no CCEN – Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPB – Universidade Federal da Paraíba.

Para os lodos calcinados foi utilizado o difratômetro D2 PHASER da marca Bruker, operando com radiação k-alfa de cobre, 30 kV, 10 mA, com varredura de  $5^\circ$

$\leq 2\theta \leq 60^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$  e aquisição de 0,5 segundos por passo; este equipamento é de alta resolução.

O software utilizado para tratamento dos dados foi o X'Pert HighScore Plus 2.0, da PANalytical B.V. As análises foram realizadas no LABEME – Laboratório de Ensaio de Materiais e Estruturas, localizado no CT – Centro de Tecnologia da UFPB.

Inicialmente os dados em formato txt das análises de DRX realizadas no LaCoM foram tratados para a eliminação dos ruídos, no software OriginPro 8, da OriginLab Corporation. Porém, o tratamento dado por este programa destacou muitos picos bem definidos (passíveis de identificação por cartas cristalográficas ou com base na literatura) que poderiam ser considerados ruídos. Assim, para uma identificação mais precisa das fases minerais dos lodos neste caso, preferiu-se utilizar os recursos *background* e *search peaks* do software X'Pert HighScore Plus 2.0 (específico para análise de minerais e afins), para todas as amostras. Após as identificações no X'pert realizou-se *smoothing* no OriginPro 8 (Apêndice B).

### **3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV)**

Para as análises de IV dos lodos utilizou-se o espectrofotômetro FTIR (*Fourier Transform Infrared*) IR PRESTIGE–21 da marca Shimadzu, pelo método de pastilha de KBr. Foi mantida a mesma proporção KBr:amostra (100 mg:1 mg) para maior comparação entre as intensidades dos picos. As amostras foram maceradas com KBr em um almofariz de ágata e comprimidas a  $80 \text{ kN/mm}^2$ . A varredura foi feita no intervalo  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no LaCoM/CCEN/UFPB.

### **3.2.3 Análise Superficial (Método BET)**

Os valores de área superficial dos lodos foram medidos pelo Método de BET ou Teoria da Adsorção Multimolecular. Para as análises das amostras dos lodos utilizou-se o equipamento ASAP, qual realiza medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra. O procedimento experimental utiliza gás de nitrogênio devido a sua facilidade de obtenção em estado puro e por apresentar interação relativamente alta

com a grande maioria dos sólidos. Foi utilizada a quantidade de 0,2453 g de cada amostra à temperatura ambiente de 22 °C. A temperatura de degaseificação para as amostras foi 100 °C, sem ressalvas quanto ao entupimento das mangueiras do equipamento por resíduos tóxicos, uma vez que os lodos desidratados foram tratados a 105 °C e os lodos calcinados a 550 °C. As análises de BET das amostras dos lodos foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado – LCA, localizado no CT/UFPB.

### 3.2.4 Análise do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O procedimento de análise do ponto de carga zero (PCZ) consistiu em se fazer uma agitação de 50 mg do adsorvente (amostra em pó) em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L, e mediu-se o pH após 24 h de agitação constante (pH final). Assim, verificou-se o ponto de equilíbrio, ou seja, em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. (REGALBUTO e ROBLES, 2004; GUILARDUCI et al., 2006).

O teste foi realizado à temperatura próxima a 26 °C, sendo as medições de pH realizadas após agitação orbital constante a 150 rpm durante 24 h. Para a faixa de pH 2 a 12, as soluções de pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 foram preparadas previamente a partir de diluições com água destilada de duas soluções-base: uma ácida de pH 2 (HCl 0,01 M, usando HCl 37% P.A. da marca Vetec Química Fina), e uma básica de pH 12 (NaOH 0,01 M, usando NaOH 98% P.A. da marca Cinética Reagentes & Soluções). Então, ao final da agitação procedeu-se com as leituras imediatas do pH das misturas solução-adsorvente em cada erlenmeyer, sem submetê-las à filtração ou centrifugação.

A definição do PCZ foi realizada a partir de um gráfico de pH inicial (pH 2 a 12) *versus* pH final. O pH final foi determinado calculando-se uma média aritmética simples na faixa de menor variação entre os valores (média dos pH medidos). Também é possível realizar o gráfico de  $\Delta$ pH (final – inicial) *versus* pH inicial, onde o PCZ será o ponto de cruzamento entre a linha reta traçada a partir do ponto zero em  $\Delta$ pH e a curva do gráfico, representando o ponto de equilíbrio para a amostra.



As análises dos pontos de carga zero das amostras dos lodos foram realizadas no LaCoM/CCEN/UFPB utilizando uma incubadora, da marca Tecnal, modelo TE-420. Este equipamento produz a mesma condição de análise de um agitador orbital horizontal. As medições de pH foram realizadas em um pHmetro Digimed, modelo DM-22, tendo sido previamente calibrado nas soluções-padrão de pH 4,0, 7,0 e 9,0.

### **3.2.5 Análise Termogravimétrica com Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)**

Também conhecida pela sigla TG/DTA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*, ou simplesmente termogravimetria, esta análise foi realizada utilizando cerca de  $10,00 \pm 0,50$  mg de cada amostra, sendo colocada em cadinho de platina, submetida a uma Termobalança TGA Q50, marca TA Instruments, com fluxo de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar e  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de nitrogênio, taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . As análises de TG/DTA foram realizadas no LCA/CT/UFPB.

# Capítulo 4

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para os lodos são apresentados de acordo com as denominações: *lodos úmidos*, referentes ao estado físico de origem (ensaios de geração), cujos códigos são L1, L2, L3, L4 e L5; e *lodos secos*, referentes ao tratamento por desidratação, códigos L1Td, L2Td, L3Td, L4Td e L5Td, ou ao tratamento por calcinação, códigos L1Tc, L2Tc, L3Tc, L4Tc e L5Tc.

### 4.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DOS LODOS INDUSTRIAIS

As quantidades dos lodos gerados foram determinadas de acordo com cada análise realizada no controle de qualidade ou desenvolvimento de novos produtos pela indústria paraibana de beneficiamento de argilas, no período entre 2009–2012. Realizou-se o somatório de todas as massas, dividindo pela quantidade de anos ou meses quando foram gerados, e assim foram obtidos os seguintes valores médios anuais (a.a.) e mensais (a.m.):

**L1, L2** = 3025,0 g (a.a.) / 63,0 g (a.m.);

**L3** = 180,0 g (a.a.) / 7,5 g (a.m.);

**L4, L5** = 283,7 g (a.a.) / 11,8 g (a.m.).

Observou-se que as quantidades dos lodos gerados foram pequenas, independente do tipo de processo realizado ao longo dos anos estudados (2009-2012). Contudo, as suas propriedades mesmo em pequena quantidade podem comprometer os recursos naturais se não forem adequadamente tratados e dispostos.

Para os efluentes também foi realizado o somatório de todos os volumes no mesmo período de investigação citado anteriormente e dividindo pela quantidade de anos ou meses, foram obtidos os seguintes valores médios anuais (a.a.) e mensais (a.m.) de geração:

- E1** = 2,550 L (a.a.) / 0,053 L (a.m.);  
**E2** = 7,600 L (a.a.) / 0,211 L (a.m.);  
**E3** = 16,200 L (a.a.) / 1,350 L (a.m.);  
**E4** = 53,000 L (a.a.) / 4,417 L (a.m.);  
**E5** = 10504,000 L (a.a.) / 291,778 L (a.m.).

As quantidades dos efluentes gerados também foram pequenas em relação a grandes vazões de efluentes, como é o caso das vazões médias de esgotos em uma estação de tratamento, que é da ordem de 1.000 L/s (Caesb) a 11.000 L/s (Sabesp) (TELLES & COSTA, 2010).

#### 4.1.1 Densidade Aparente

Na Tabela 3 estão os valores de densidade aparente dos lodos úmidos.

**Tabela 3** – Densidade aparente média dos lodos úmidos.

Lodo úmido	Média (g/cm <sup>3</sup> )
L1	0,9264
L2	0,9082
L3	0,8067
L4	0,9595
L5	1,2202

Em geral, as densidades dos lodos são características de argilas do tipo bentonita (entre 0,5–1,0 g/cm<sup>3</sup>), conforme as próprias matérias-primas de geração dos lodos. L5 possui densidade maior devido ao fato deste lodo apresentar agente floculante, além das argilas, Portlandita (0,9–1,2 g/cm<sup>3</sup>) (ITAMBÉ, 2015) e solventes em sua composição. L4 também possui agente floculante, mas a pequena quantidade contida não influenciou tanto na densidade quanto para L5. Os demais lodos contêm apenas argilas e solventes.

#### 4.1.2 Sólidos Totais, Voláteis e Fixos

Na Tabela 4 estão os valores médios da série de sólidos totais dos lodos úmidos.

**Tabela 4** – Sólidos Totais dos lodos úmidos.

Lodo úmido	Fração dos sólidos totais		
	ST (média, %)	STV (média, %)	STF (média, %)
L1	16,46	30,36	69,64
L2	8,84	19,72	80,28
L3	92,76	97,70	2,30
L4	0,32	20,06	79,94
L5	12,09	1,28	98,72

Legenda: ST = sólidos totais; STV = sólidos totais voláteis e STF = sólidos totais fixos.

Observou-se que L1 e L2 apresentaram percentuais de ST de 16,46 e 8,84% respectivamente, indicando a predominância dos solventes em relação às argilas presentes. Em termos de STV os percentuais foram relativamente baixos (30,36 e 19,72% respectivamente) porque contêm maior quantidade de materiais inorgânicos, (69,64 e 80,28%, de STF) respectivamente.

O lodo L3 apresentou percentual extremamente elevado de sólidos totais (92,76%), entretanto visualmente não foi observada essa característica (Figura 5c, Capítulo 3) visto que não houve separação de fases. Os solventes líquidos que compõem predominantemente o lodo L3 são solvente 3 e solvente 4, por isso resultou em STV de 97,70%, pela calcinação de praticamente todo o material a 450–550 °C, uma vez que não há matéria orgânica significativa das argilas. O percentual 92,76% de ST observados anteriormente não estariam condizentes, porém se explica pelo fato de que na temperatura de 105 °C desta etapa na análise da série de sólidos ocorreu evaporação apenas da pequena porção de etanol; neste momento os solventes 3 e 4 ainda se encontram incorporados na massa inorgânica (argilas). Isto justifica os percentuais de ST e STV serem muito próximos, pois na etapa para determinação dos voláteis e fixos, na qual o lodo é tratado a 450–550 °C, os solventes 3 e 4 evaporaram. Portanto, os resultados para o lodo L3 foram uma exceção, devido à associação entre os solventes ou porque o solvente 3 é uma

mistura de hidrocarbonetos alifáticos saturados de ponto de ebulição a partir de 120 °C, o qual era em maior quantidade no lodo do que o solvente 4.

Assim como L1, os lodos L4 e L5 também apresentaram percentuais baixos de ST (0,32 e 12,09% respectivamente), o que indica lodos líquidos, conforme Figuras 5d e 5e (Capítulo 3). L4 pelas maiores quantidades de solvente 1 e solvente 3, e L5 devido à maior quantidade de água, substâncias que evaporaram nesta etapa a 105 °C. O lodo L4 apresentou o mais baixo percentual de ST (próximo de zero) provavelmente devido ao agente flocculante dissolvido, o que pode ter dificultado a evaporação do etanol e do solvente 1 a 105 °C.

Apesar de o lodo L4 conter etanol e solvente 3, semelhante ao lodo L3, ele não apresentou STV tão elevado (20,06%), sendo menor que L3 porque contém determinada quantidade de solvente 1, qual evapora; porém, os agentes flocculantes, por estarem na massa de argila e dissolvidos no líquido, permaneceram após a calcinação, considerando que sua maior parte inorgânica não evapora (Figura 5d).

O lodo L5 possui o menor percentual de STV (1,28%) porque há muito material em suspensão (98,72% de STF), visto que se trata de um concentrado de minerais: argilas, tridimita, Portlandita artificial e agentes flocculantes, e pouca água. Isto não contradiz o resultado de ST (12,09%) que indicava inicialmente grande quantidade de água, porque STV e STF representam na verdade percentuais relacionados à massa restante após a etapa para obtenção do valor de ST. O lodo L5 é de cor cinza escuro/preto, por causa da Portlandita artificial que possui cor cinza claro, mas sendo uma mistura com outros minerais e em contato com a água a cor se tornou escura (Figura 5e).

Na Tabela 5 é apresentada a classificação dos lodos úmidos segundo a relação entre teor de sólidos e umidade. Destaca-se que, para os lodos em estudo, a classificação está sendo dada pelos percentuais de perdas de massa do estudo de secagem realizado em estufa a 105 °C e/ou pelo calor do sol<sup>2</sup> (35–45 °C), conforme informações no Apêndice A.

---

<sup>2</sup>Foi escolhida esta forma de determinação para os sólidos úmidos a fim de classificá-los de acordo com Santos (2003), considerando o aspecto dos mesmos como condicionamento ao transporte dos resíduos para destino a um tratamento específico ou para destino final.

**Tabela 5** – Classificação dos lodos úmidos pela relação entre teor de sólidos e água/solventes.

Lodo úmido	Perdas de massa, %	Classificação	Especificação em Santos (2003), %
L1	84,38	lodo fluido	(100 a 75)
L2	86,13	lodo fluido	(100 a 75)
L3	50,87	sólido duro	(65 a 40)
L4	76,88	lodo fluido	(100 a 75)
L5	46,39	sólido duro	(65 a 40)

Os lodos L1, L2 e L4 foram classificados como lodos fluidos, justificado pelos grandes percentuais de água/solventes contidos.

Apesar de L3 e L5 estarem classificados como sólido duro, de acordo com seus aspectos visuais apresentados nas Figuras 5c e 5e (Capítulo 3), os mesmos foram observados como fluidos contendo massa consistente, devido a muito material inorgânico junto com os solventes (L3) e/ou massa viscosa devido aos agentes flocculantes presentes (L5). Sabendo-se que algumas substâncias presentes que fornecem fluidez aos lodos não evaporam e não se modificam nas condições do estudo de secagem realizado, a classificação “sólido duro” representa apenas uma nomenclatura para especificação da quantidade de água/solventes presente em cada lodo.

#### 4.1.3 Desidratação e Calcinação

Os lodos no início da desidratação apresentaram características peculiares de acordo com o processo aplicado, apresentando-se como massa úmida uniforme ou líquida com pedaços sólidos.

Verificou-se que o lodo L2 não secou completamente durante 3 h de secagem a 105 °C como ocorreu com L1, de modo que se procedeu a continuação do tratamento térmico por mais 21 h para completa secagem do material, pois foram observadas porções úmidas no intervalo de tempo 3 a 21 h. Observa-se que o tempo de secagem depende da quantidade de material, sua disposição nos locais de secagem e se há grumos na massa. Isto provavelmente se atribuiu ao fato de que L2 apresenta o solvente 2 (ebulição a 110,6 °C) além da composição em comum com L1: argila, solvente 1 (ebulição a 137–143 °C) e etanol, o que deve

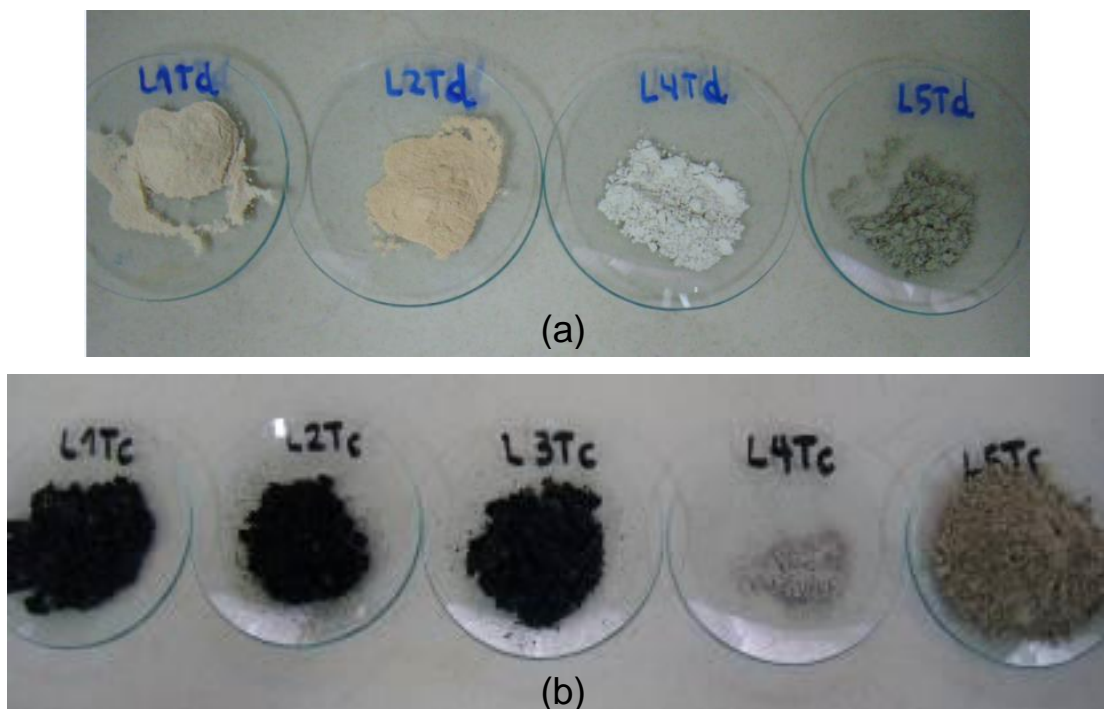
haver interferido na capacidade de desprendimento dos reagentes pela massa do material durante o aquecimento, pela miscibilidade entre os solventes.

Verificou-se que pela secagem em estufa a 105 °C ou pela secagem ao sol não é possível desidratar satisfatoriamente o lodo L3, a fim de obter material adequado (na forma de pó) para as caracterizações cristalográfica, espectroscópica, superficiais e térmica, isto por causa da interação entre os solventes 3 e 4 com a argila. Por isso, para o lodo L3 não foram realizadas as caracterizações DRX, IV, BET, PCZ e TG/DTA.

Os lodos L4 e L5 secaram normalmente durante 4 e 3 h de tratamento térmico a 105 °C, respectivamente.

Na Figura 9 é possível verificar os aspectos dos lodos após os tratamentos térmicos por desidratação e calcinação. Considerando a justificativa anterior da não possibilidade de desidratação para o lodo L3, seu aspecto está representado no Apêndice A (estudo de secagem em estufa a 105 °C e/ou pelo calor do sol a 35–45 °C).

**Figura 9** – Lodos industriais desidratados (a) e calcinados (b), após a determinação dos sólidos totais.



## 4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS LODOS INDUSTRIAIS

Na Tabela 6 são apresentados os resultados das análises físico-químicas dos lodos úmidos. Os parâmetros foram comparados com os limites para água da rede de abastecimento da própria empresa paraibana de beneficiamento de argilas.

Para a geração dos lodos, mesmo sendo utilizados solventes durante os ensaios, o pH dos lodos L1 e L2 foram neutros; de L3 foi moderadamente ácido devido a presença de traços de agente ativante (reagente com pH 5–7) que fazem parte das argilas constituintes, apesar de que este efeito não ocorreu para L1 que também apresenta traços de agente ativante; de L4 foi levemente ácido; e de L5 foi básico devido à presença de Portlandita (pH = 12–14) conforme observado por ITAMBÉ (2015).

Observaram-se altos valores de condutividade, salinidade e STD para L1, L3 e L4. No momento das leituras ocorreu uma pequena separação de fases (solventes–massa de argilas) nestes lodos, o que pode ter inferido na variação dos valores encontrados.

**Tabela 6** – Análises físico-químicas dos lodos úmidos.

Lodos úmidos	pH	Condutividade elétrica (μS/cm)	Salinidade (ppm)	STD (ppm)
L1	7,16	1246	623	873
L2	7,38	2460	123	1790
L3	5,43	1197	544	788
L4	6,15	2250	1050	1500
L5	10,20	204	101	142
Água potável (referência)	7,26	195	96,5	134

Destaca-se que o valor de salinidade de L2 foi baixo em relação aos outros lodos, próximo ao da água potável, mas o alto teor de argilas contribuiu para a alta condutividade (MARQUES, 2007) e para a grande quantidade em STD.

As condutividades apresentadas pelos lodos L1, L2, L3 e L4 não ocorreram devido à interferência dos hidrocarbonetos aromáticos (solventes 1 e 2: condutividade elétrica mínima de  $50 \times 10^{-8}$  μS/cm) ou dos alifáticos saturados (solventes 3 e 4), porque devido às suas propriedades físicas são classificados



como dielétricos, ou isolantes, e assim não contribuem para as altas condutividades. A presença de grande quantidade de argila (principalmente em L1, L2 e L3) e a presença de quantidades de água e agente ativante nos lodos podem ter contribuído nestes casos para aumentar a condutividade elétrica (MARQUES, 2007).

Já para o lodo L4 a grande quantidade de sólidos dissolvidos justifica a alta condutividade, apesar de apresentar os solventes 1 e 3 que deveriam contribuir para uma redução considerável da condutividade. Neste caso os íons provenientes das argilas e dos agentes flocculantes podem ter determinado os altos valores medidos também de salinidade e STD.

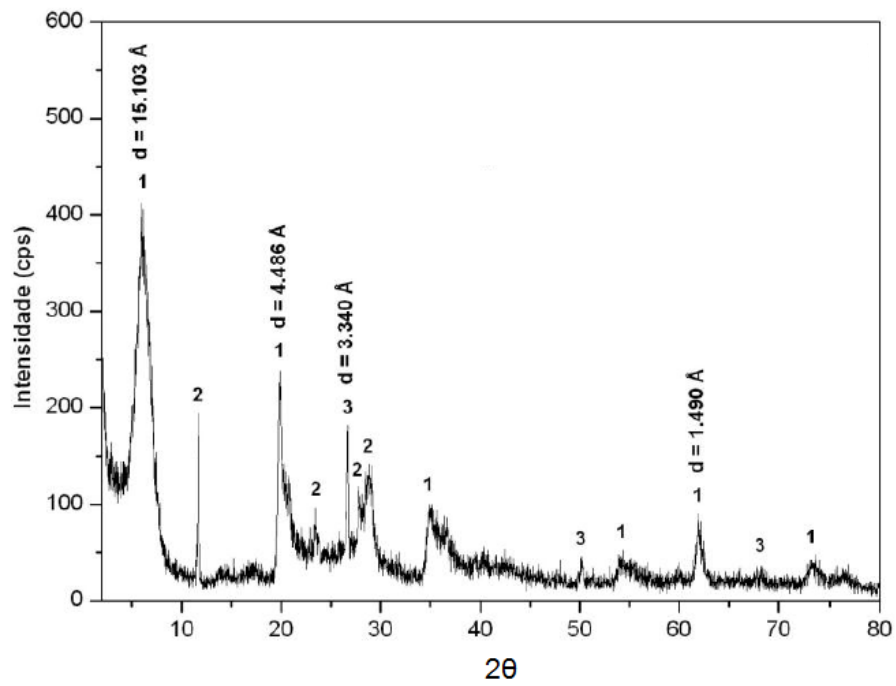
O lodo L5 apresentou teores baixos de condutividade, salinidade e STD mesmo com muito material em suspensão e dissolvido, considerando a grande carga de minerais específicos em sua composição: isolantes cristalinos de compacta carga iônica (SCHMIDT, 2010), principalmente quartzo e minerais de rochas ornamentais. Os valores obtidos de condutividade, salinidade e STD para L5 foram relativamente próximos de uma água potável da rede de abastecimento. Infere-se que neste caso a baixa condutividade ocorreu por polarização eletrônica e iônica (SCHMIDT, 2010) pela influência dos minerais presentes, concomitantemente com as baixas quantidades de STD e salinidade.

### **4.3 CARACTERIZAÇÕES CRISTALOGRÁFICA, ESPECTROSCÓPICA, SUPERFICIAIS E TÉRMICA DOS LODOS INDUSTRIAIS**

#### **4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)**

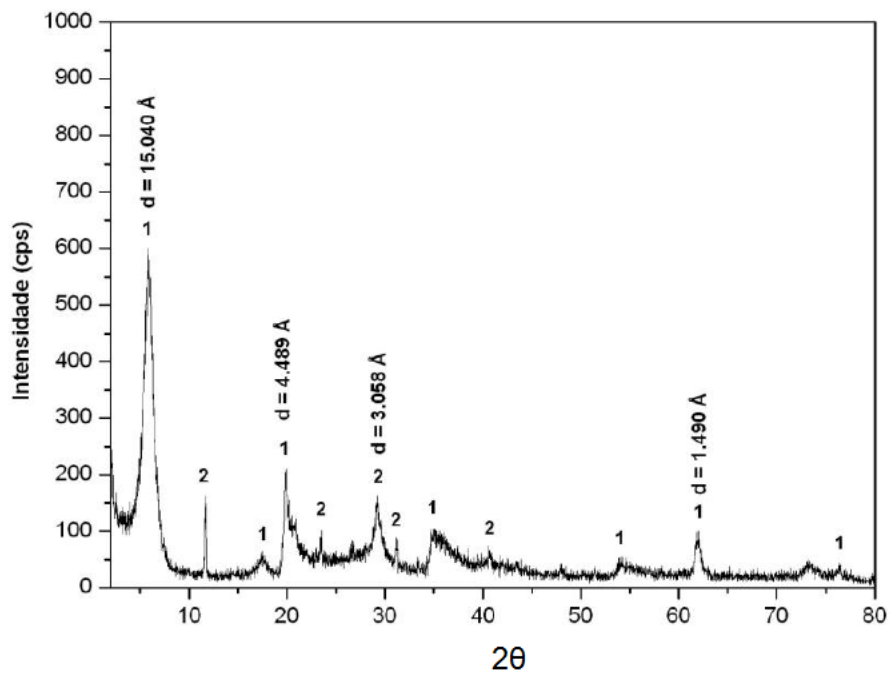
Os difratogramas de raios-X das argilas naturais EN e UN são apresentados nas Figuras 10 e 11, respectivamente, visto que se elas apresentaram-se em maior quantidade nos lodos L1, L2 e L3, e em menor proporção nos lodos L4 e L5, dentre as várias argilas que os compõem.

**Figura 10** – Difratoograma de raios-X da argila EN.



Fonte: Indústria paraibana, 2012.

**Figura 11** – Difratoograma de raios-X da argila UN.



Fonte: Indústria paraibana, 2012.

Na Tabela 7 estão descritas as fases mineralógicas correspondentes às argilas EN e UN, com suas respectivas fórmulas químicas.

**Tabela 7** – Análise físico-química por difração de raios-X das matérias-primas dos lodos.

Matérias-primas dos lodos	Fase mineralógica	Fórmula química	JCPDS
EN	1 - montmorilonita	$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	n.i.
	2 - gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	n.i.
	3 - quartzo	$\text{SiO}_2$	n.i.
UN	1 - montmorilonita	$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	n.i.
	2 - gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	n.i.

Legenda: n.i. = não informado pela empresa responsável pelas análises.

Observou-se que as fases mineralógicas predominantes das argilas EN e UN são montmorilonita, principal constituinte das bentonitas, e gesso (gipsita), havendo também quartzo como mineral acessório comum às argilas, o qual para UN não foi detectado na análise realizada.

Os difratogramas de raios-X dos lodos desidratados e dos lodos calcinados estão apresentados no Apêndice B. Na Tabela 8 estão apresentadas as fases mineralógicas, acompanhadas das respectivas fórmulas químicas e códigos JCPDS, de cada lodo desidratado, enquanto que, na Tabela 9 estão apresentadas as mesmas características, para cada lodo calcinado. Verificou-se que, para os lodos desidratados ou calcinados as fases cristalográficas identificadas referiram-se principalmente às matérias-primas usadas nos processos de geração:

- Argilas: silicatos, aluminossilicatos, montmorilonita, muscovita, illita, e outras sendo parte de sua composição: calcita, sulfato de cálcio (gipsita);
- Minerais considerados acessórios das argilas: quartzo, cristobalita e coesita (polimorfismos do quartzo), mica, feldspato, microclínio; albita e anortita (que pertencem ao plagioclásio da família dos feldspatos);
- Hidrato óxido de cálcio e alumínio, e calcita encontrados no lodo L4Td, clorita de cálcio hidratada em L5Td, carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio em L4Tc, silicato de alumínio em L5Tc são indicativos dos tipos específicos de argilas e outros minerais: como caulim, tridimita (polimorfo de alta temperatura do quartzo); e Portlandita especificamente para o lodo L5.

**Tabela 8** – Identificação mineralógica dos lodos secos desidratados.

Lodos secos	Fase mineralógica	Fórmula química	JCPDS	
L1Td	aluminossilicato de cálcio e sódio	$\text{Ca}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{Si}_{2,2}\text{O}_8$	01-076-0766	
	silicato de alumínio	$\text{Al}_2\text{O}_3.54\text{SiO}_2$	00-044-0003	
	silicato sulfato de cálcio	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$	01-070-1847	
	muscovita	$(\text{K}_{0,82}\text{Na}_{0,18})(\text{Fe}_{0,03}\text{Al}_{1,97})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	01-080-0743	
	aluminossilicato de potássio	$\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$	01-080-0957	
L2Td	silicato de alumínio	$\text{Al}_2\text{O}_3.54\text{SiO}_2$	00-044-0003	
	montmorilonita	$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2.x\text{H}_2\text{O}$	00-012-0232	
	sulfato de cálcio	$\text{CaSO}_4$	01-074-1639	
	hidrato hidróxido de cálcio e alumínio	$\text{CaAl}_2((\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{O})_{1,84}$	01-088-1410	
	silicato de sódio e alumínio	$\text{Na}_{1,65}\text{Al}_{1,65}\text{Si}_{0,35}\text{O}_4$	00-049-0005	
	silicato de magnésio	$\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$	01-087 2036	
	crystalita (polimorfismo do quartzo)	$\text{SiO}_2$	01-076-0936	
	quartzo	$\text{SiO}_2$	01-083-0539	
	L4Td	calcita	$\text{CaCO}_3$	01-072-1937
		hidrato óxido de cálcio e alumínio	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$	01-072-1109
crystalita		$\text{SiO}_2$	01-077-1317	
mica cálcica		$\text{Al}_3\text{Ca}_{0,5}\text{Si}_3\text{O}_{11}$	00-046-0744	
quartzo		$\text{SiO}_2$	01-083-0539	
albita		$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	01-083-1607	
coesita (polimorfismo do quartzo)		$\text{SiO}_2$	01-083-1833	
L5Td		sílica	$\text{SiO}_2$	00-033-1161
	albita cálcica	$(\text{Na}_{0,75}\text{Ca}_{0,25})(\text{Al}_{1,26}\text{Si}_{2,74}\text{O}_8)$	01-076-0926	
	clorita de cálcio hidratada	$\text{Ca}(\text{ClO})_2.3\text{H}_2\text{O}$	00-023-0868	
	microclínio (ou feldspato alcalino)	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	01-083-1604	
	albita	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	01-083-1609	
	quartzo	$\text{SiO}_2$	01-083-0541	
	anortita	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	01-089-1459	
	silicato de ferro, cálcio e magnésio	$\text{Ca}_{0,90}\text{Mg}_{0,71}\text{Fe}_{0,25}\text{Si}_2\text{O}_6$	01-083-2015	

Tabela 9 – Identificação mineralógica dos lodos secos calcinados.

Lodos secos	Fase mineralógica	Fórmula química	JCPDS
L1Tc	sulfato de cálcio	$\text{Ca}(\text{SO}_4)$	01-080-0787
	quartzo	$\text{SiO}_2$	01-083-0539
	silicato de alumínio	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2$	00-044-0003
	montmorilonita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	00-003-0010
	silicato sulfato de cálcio	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$	01-070-1847
	muscovita	$(\text{K}_{0,82}\text{Na}_{0,18})(\text{Fe}_{0,03}\text{Al}_{1,97})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	01-080-0743
	aluminossilicato de potássio	$\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$	01-080-0957
L2Tc	quartzo	$\text{SiO}_2$	01-085-0930
	crystalita	$\text{SiO}_2$	01-076-0936
	ilita	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	00-026-0911
	montmorilonita	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	00-013-0259
L3Tc	quartzo	$\text{SiO}_2$	01-083-0539
	crystalita	$\text{SiO}_2$	01-076-0938
	aluminossilicato	$\text{Ca}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{Si}_{2,2}\text{O}_8$	01-076-0766
	montmorilonita	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	00-029-1498
L4Tc	carbonato de cálcio	$\text{CaCO}_3$	01-085-1108
	quartzo	$\text{SiO}_2$	01-086-1629
	hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	01-078-0315
	silicato de alumínio	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2$	00-044-0003
	silicato de cálcio	$\text{CaSi}_2\text{O}_5$	00-051-0092
	L5Tc	silicato de alumínio	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2$
feldspato potássico		silicato de alumínio com K, Na, Ca	01-084-0710
aluminossilicato		$\text{Ca}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{Si}_{2,2}\text{O}_8$	01-076-0766

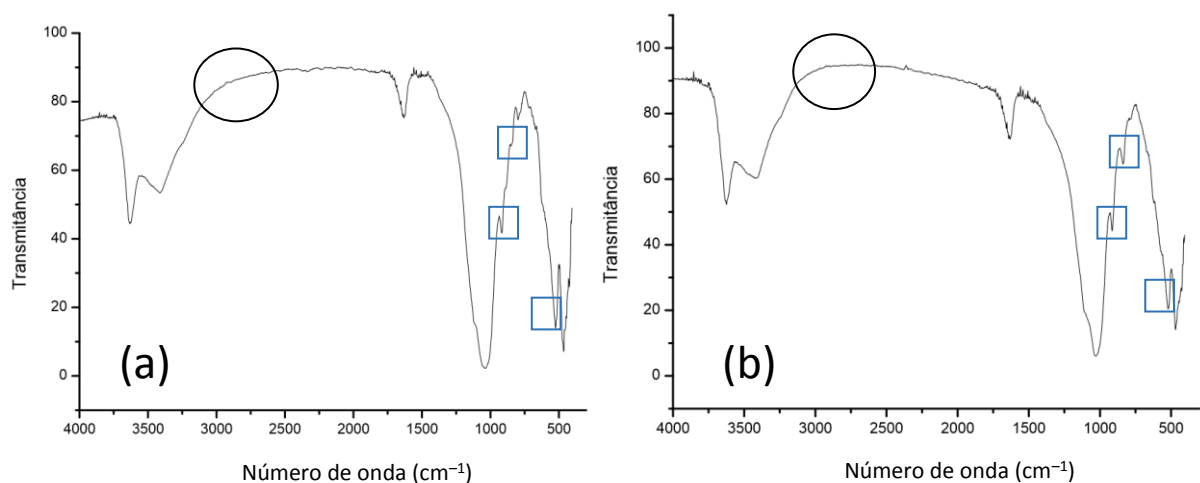
Esses minerais foram observados por Salem, Salem & Babaei (2015) que identificaram montmorilonita e cristobalita como fases principais, além de feldspato e mica, em bentonita natural e ativada. Gipsita foi identificada em bentonita ativada ácida. Bertagnolli, Kleinübing & Silva (2011) identificaram montmorilonita e quartzo em bentonita natural. Os minerais caulinita, ilita-muscovita e calcita também já foram identificados por difração de raios-X em argilas naturais ou blends, conforme estudo de Andrejkovičová et al. (2008).

No sentido da atribuição de minerais, Taylor-Lange et al. (2015) estudaram blends de bentonitas cálcicas com caulinitas e identificaram através da difração de raios-X os minerais montmorilonita, caulinita, muscovita, cristobalita, albita e quartzo. Estes três últimos foram também identificados para L4Td e L5Td, e assim como carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio em L4Tc, e silicato de alumínio em L5Tc, representam características de lodos com mínima quantidade em procedência bentonítica.

#### 4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho (IV) das argilas naturais EN e UN estão apresentados nas Figuras 12a e 12b.

**Figura 12** – Espectro de IV das argilas naturais (a) EN e (b) UN.

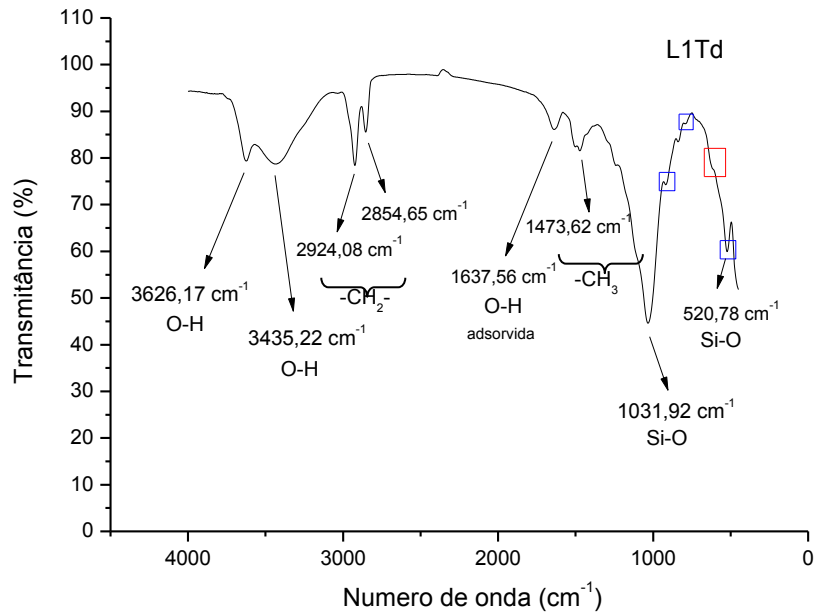
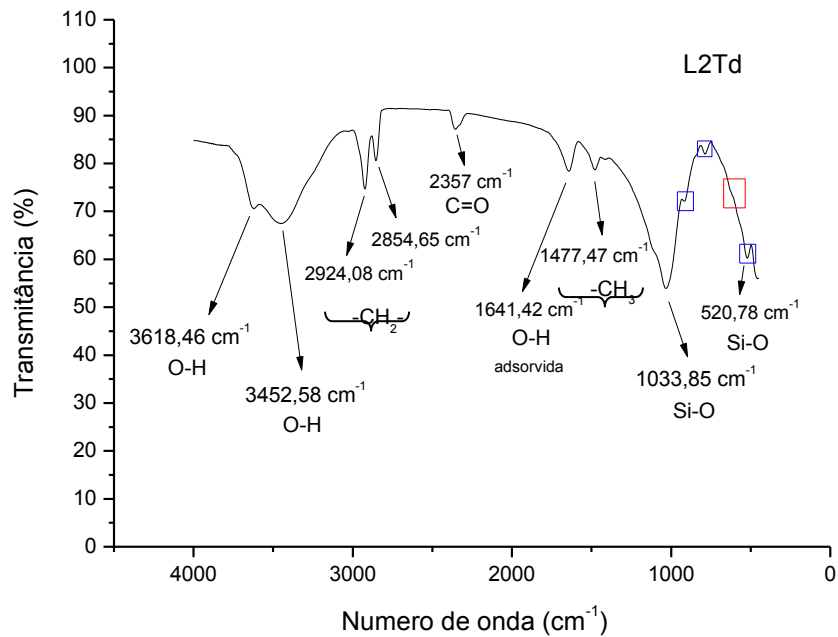


Fonte: Indústria paraibana, 2012.

A partir das Figuras 12a e 12b observou-se as bandas em torno de 930, 800, 525  $\text{cm}^{-1}$  características das camadas octaédricas das argilas, sendo em 545  $\text{cm}^{-1}$  referente à vibração da ligação Al–O–Si e em 910  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação Al–OH–Al. Estas regiões estão sinalizadas em contornos quadrados azuis — que aparecem pouco destacadas nos espectros dos lodos desidratados L1Td e L2Td (Figuras 13 e 14), possivelmente devido ao tratamento térmico —, tendo sido observados estes comportamentos nos trabalhos de Pereira, Rodrigues & Valenzuela-Diaz (2007), Pereira et al. (2013), e Amorim et al. (2004).

As bandas referentes às deformações axiais (ou estiramentos) da ligação Si–O são observadas próximas de 1100–1040  $\text{cm}^{-1}$  (PEREIRA, 2008). As vibrações de estiramento em uma banda larga próxima a 3400  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à água de hidratação nos argilominerais, e uma banda próxima a 3620  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento dos grupos O–H ligados ao  $\text{Al}^{+3}$  associado aos grupos da esmectita (PEREIRA et al., 2013).

Os espectros de infravermelho (IV) dos lodos desidratados L1Td e L2Td são apresentados nas Figuras 13 e 14, onde o par de bandas na região entre 2930–2850  $\text{cm}^{-1}$  é característico do grupo  $-\text{CH}_2-$ , e a banda em torno de  $1475 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  representa a deformação angular assimétrica de grupos  $-\text{CH}_3$ , as quais evidenciam a intercalação do cátion de agente ativante entre as lamelas na estrutura da argila. Esses pontos também foram observados nos trabalhos de Pereira (2008), Amorim et al. (2004), Pereira, Rodrigues & Valenzuela-Diaz (2007).

**Figura 13 – Espectro de IV do lodo L1Td.****Figura 14 – Espectro de IV do lodo L2Td.**

Assim, observou-se que mesmo após o contato com solventes, tratamento térmico a 105 °C, as argilas que constituem os lodos L1Td e L2Td ainda mantêm características de uma argila ativada. A diferença pode ser percebida comparando os espectros de L1Td e L2Td com os espectros das duas principais argilas naturais



(Figuras 12a e 12b), sendo para estas argilas a ausência do par de bandas características do agente ativante (entre 2850–2930  $\text{cm}^{-1}$ ), conforme destaque em círculo preto.

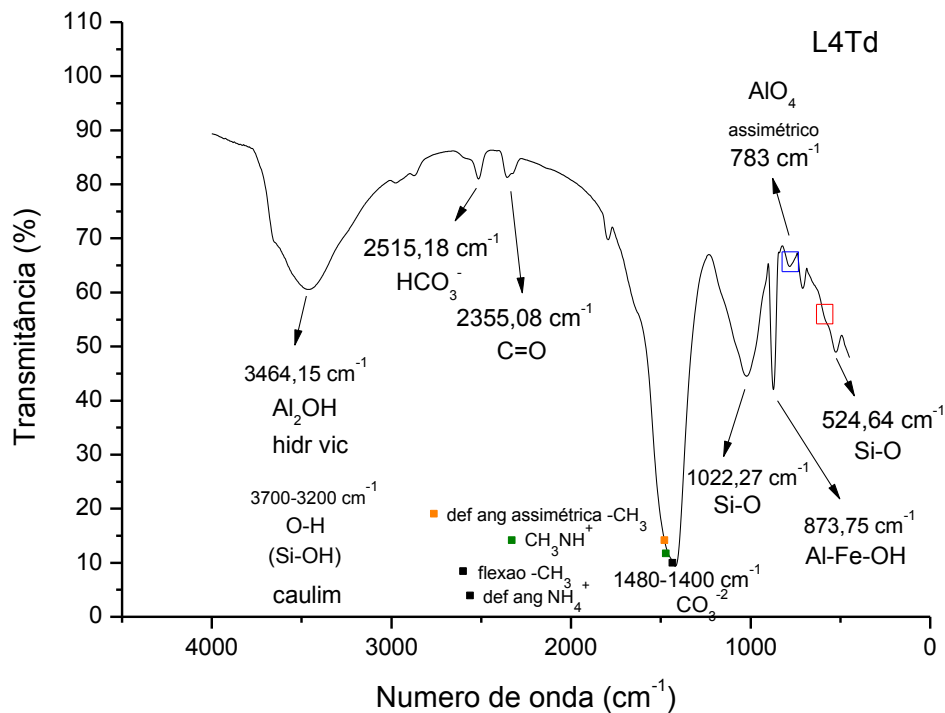
Destacou-se que a banda em 2357  $\text{cm}^{-1}$  do lodo L2Td é indicativa da vibração de estiramento C=O, semelhante ao observado por Santos et al. (2012), e provavelmente representa a presença de gases remanescentes do tratamento térmico realizado a 105 °C, considerando que o agente ativante das argilas apresenta ponto de ebulição igual e acima de 70 °C. Esta banda também ocorreu para L4Td, em 2355,08  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 15).

A banda em torno de 1635  $\text{cm}^{-1}$  para L1Td e L2Td apresentou-se deslocada a maiores números de onda e representa água adsorvida, semelhante ao observado por Amorim et al. (2004). Tal banda também ocorre nesta região para as argilas naturais EN e UN (Figuras 12a e 12b) e para os lodos calcinados L1Tc, L2Tc e L3Tc (Figuras 17, 18, 19). Nestes últimos lodos a água adsorvida se justifica pelo contato das amostras com a atmosfera (umidade), após a calcinação.

Não ocorreu nos espectros de L1Td, L2Td e L4Td a banda de ligação Al–O em torno de 630  $\text{cm}^{-1}$ , típica das argilas que compõem estes lodos (contorno quadrado vermelho); e nem as bandas de flexões tetraédricas de Al–O–Si, Si–O, Si–O–Mg e Si–O–Si (ligações entre átomos nas camadas estruturais das argilas) em 545, 472 e 429  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Estas regiões estão sinalizadas em contornos quadrados azuis. Tais identificações foram observadas nos trabalhos de Pereira (2008) e Amorim et al. (2004). Dessa forma, bandas pouco destacadas ou não ocorrendo nos espectros de L1Td, L2Td e L4Td, relacionadas às camadas tetraédricas e octaédricas, são indicações de que as argilas sofreram alterações em suas propriedades, pelo contato com os solventes e devido ao tratamento térmico realizado.

O espectro de infravermelho (IV) do lodo desidratado L4Td é apresentado na Figura 15.

**Figura 15** – Espectro de IV do lodo L4Td.



Em  $3464,15 \text{ cm}^{-1}$  é provável a ocorrência de grupos  $\text{Al}_2\text{OH}$  das camadas octaédricas (hidroxilas vicinais) de argilas. A absorção a  $524,64 \text{ cm}^{-1}$  deslocada para menores números de onda é devido à vibração da ligação  $\text{Si-O}$ , conforme também citado por Guerra (2006), e é característica das argilas que constituem L4Td.

Na região entre  $2600\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$  indica-se o íon bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ , conforme Alatrística (2008), porque a decomposição de carbonatos ocorre acima de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  de acordo com Grun (2007), e o tratamento em L4Td foi a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tal banda também ocorre para L4Tc (Figura 20).

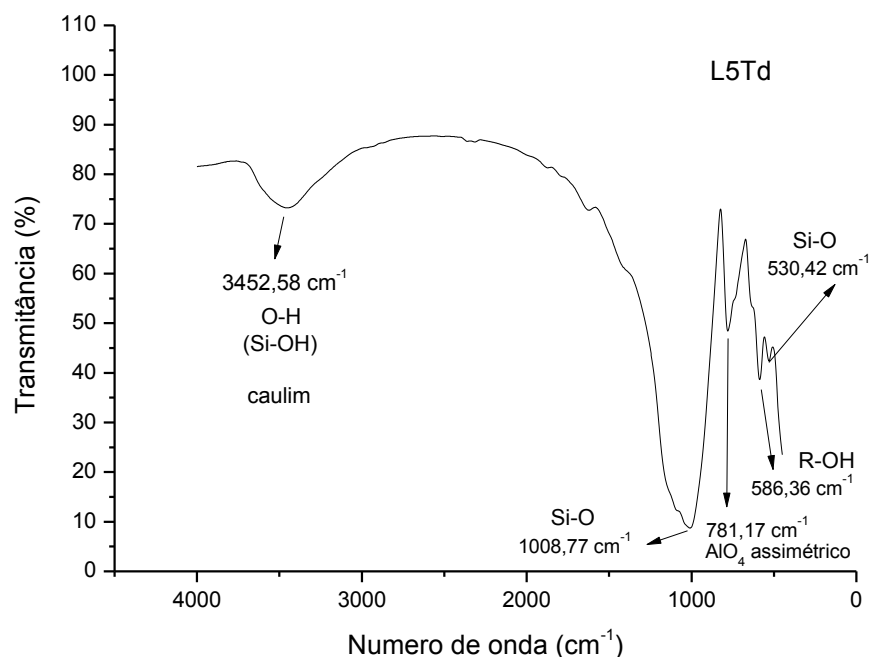
Observou-se que na região da banda relativa ao agente ativante estava o íon amônio que produz uma banda larga e intensa de deformação angular de  $\text{NH}_4^+$  próxima a  $1429 \text{ cm}^{-1}$  (Silverstein, Webster & Kiemle (2007). Para o espectro de L4Td encontra-se na faixa  $1480\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ .

A banda característica de mistura de calcita, próxima de  $1430 \text{ cm}^{-1}$ , representando a vibração de estiramento de  $\text{CO}_3^{2-}$  (ANDREJKOVIČOVÁ, JANOTKA & KOMADEL, 2008), para L4Td ocorreu também na região  $1480\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$  o que pode estar sobrepondo a banda do agente ativante.

A banda próxima de  $880\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações Al-Fe-OH, demonstrando a presença de ferro nas folhas octaédricas de montmorilonita (ANDREJKOVIČOVÁ, JANOTKA & KOMADEL, 2008), para L4Td ocorrendo em  $873,75\text{ cm}^{-1}$  embora esta fase mineral típica de argilas não tenha ocorrido no difratograma de raios-X deste lodo. Esta banda também é observada em L2Tc (Figura 18). A banda de absorção em torno de  $1080\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional de grupos siloxanos, Si-O-Si, (MOORE & REYNOLDS, 1997) de argilas presentes no lodo L4Td (em  $1022,27\text{ cm}^{-1}$ ). A banda bem próxima de  $780\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de  $\text{AlO}_4$  (KLOPROGGE, FRY & FROST, 1999), também de argilas, destacada em contorno quadrado azul. Para L5Td (Figura 16) esta banda ocorre em  $781,17\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro de infravermelho (IV) do lodo desidratado L5Td é apresentado na Figura 16.

**Figura 16** – Espectro de IV do lodo L5Td.



O espectro de infravermelho da amostra L5Td (Figura 16) apresenta banda, entre  $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à presença de caulim, conforme também citado por Leite (2008), pois é um dos constituintes na geração deste lodo.

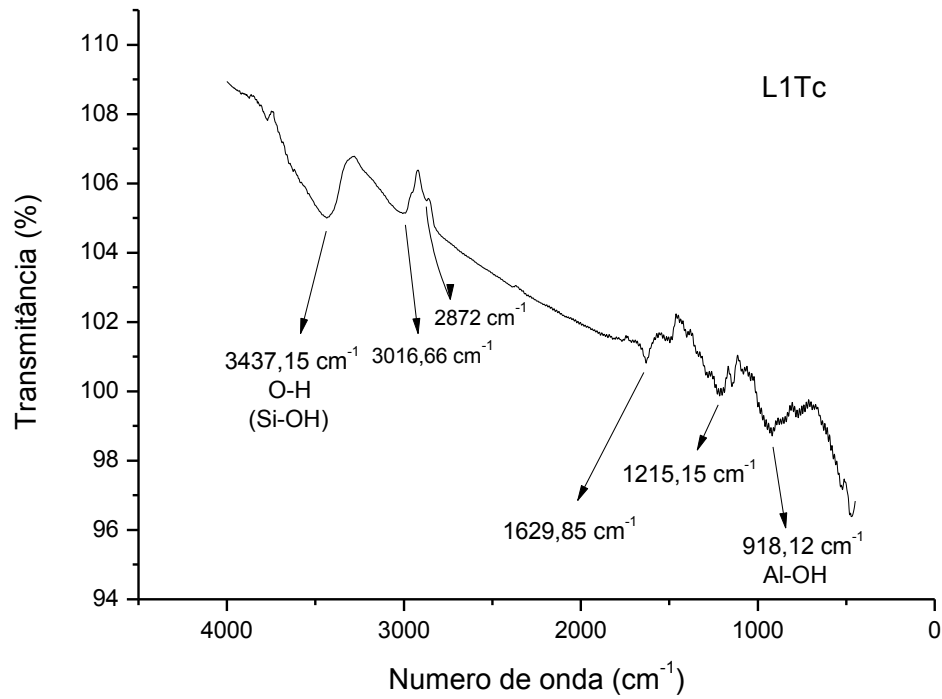
Para L5Td, a banda típica de argilas em  $1008,77\text{ cm}^{-1}$  é indicativa da ligação Si–O semelhante ao observado por Farias (2011); assim como a banda em  $530,42\text{ cm}^{-1}$  também foi citado por Guerra (2006) como ocorrendo em  $526\text{ cm}^{-1}$  e também ocorre em L5Tc (Figura 21). A banda em  $586,36\text{ cm}^{-1}$  possivelmente indica a presença de R–OH, para um grupo de fracas bandas na faixa  $920\text{--}550\text{ cm}^{-1}$  citado em estudo de Amorim et al. (2004).

Os espectros de infravermelho (IV) dos lodos calcinados são apresentados nas Figuras 17 a 21.

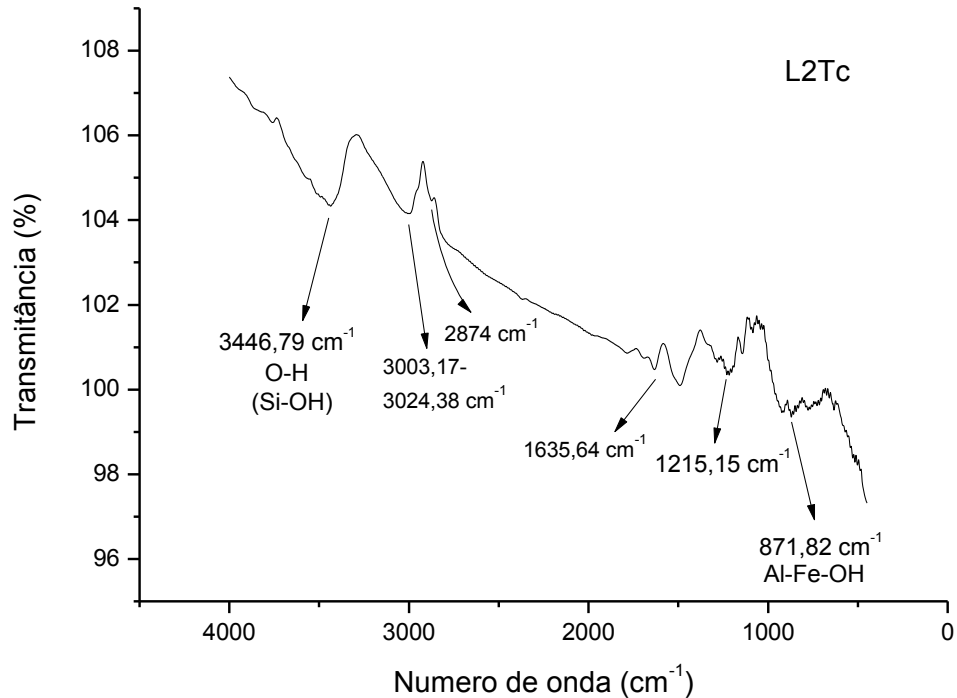
Para os lodos calcinados as vibrações de estiramento em uma banda larga próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$  foram referentes à água de hidratação nos argilominerais, e uma banda próxima a  $3620\text{ cm}^{-1}$  foi referente ao estiramento dos grupos O–H relacionado aos grupos da esmectita (PEREIRA et al., 2013).

Para L1Tc, L2Tc e L3Tc, as duas bandas na faixa  $3000\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos  $\text{CH}_2$  do agente ativante, estabelecido por Pereira, Rodrigues & Valenzuela-Diaz (2007) na faixa  $2930\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ . Porém, a decomposição térmica desse agente ativante ocorre acima de  $160\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ , e devido ao tratamento térmico neste caso (até  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) não é possível considerar sua presença nesses lodos, assim como a banda entre  $1629\text{--}1644\text{ cm}^{-1}$  também não pode ser atribuída ao agente ativante (em  $1643\text{ cm}^{-1}$  de acordo com Amorim et al., 2004). Para L1Tc e L2Tc (Figuras 17 e 18), é possível que a banda em  $1215,15\text{ cm}^{-1}$  seja referente à ligação Si–O (em  $1007\text{ cm}^{-1}$  segundo FARIAS, 2011) das argilas, pois está muito deslocada devido à distorção da linha de base do espectro. Para L1Tc a banda em  $918,12\text{ cm}^{-1}$  é característica de vibrações de deformação Al–OH de argilas, semelhante ao observado por Santos et al. (2002).

**Figura 17 – Espectro de IV do lodo L1Tc.**



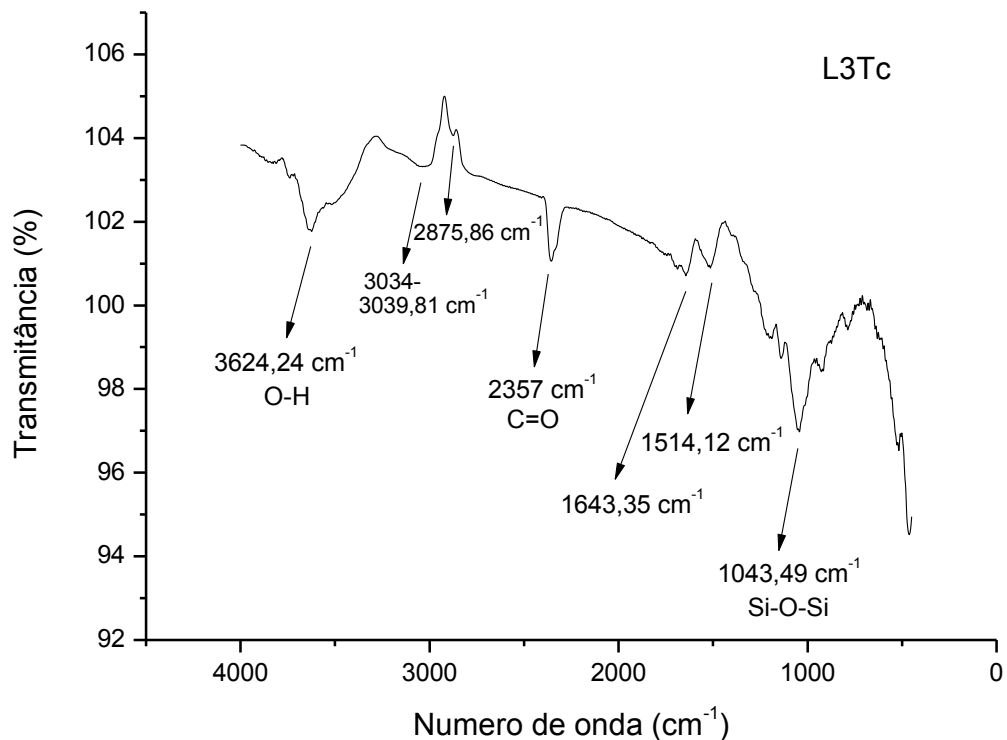
**Figura 18 – Espectro de IV do lodo L2Tc.**



Para L3Tc (Figura 19) a banda em 2357 cm<sup>-1</sup> é indicativa da vibração de estiramento C=O, e provavelmente representa a presença de gases remanescentes

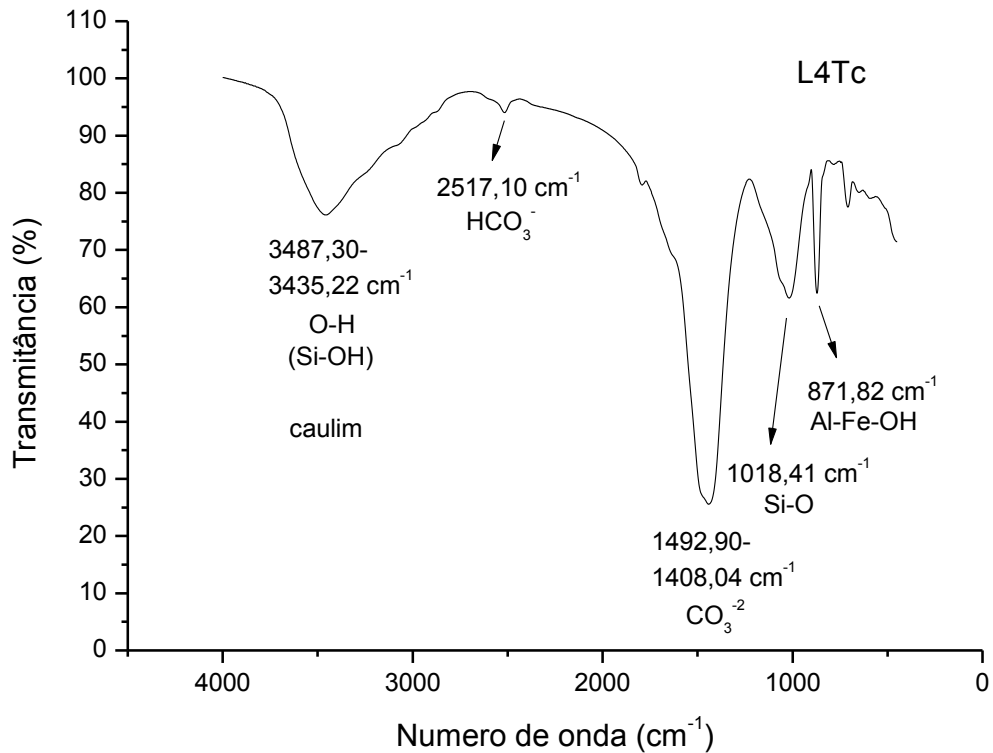
da combustão a 450-550 °C, semelhante ao observado por Santos et al. (2012). A banda em 1514,12  $\text{cm}^{-1}$  não pode ser característica de agente ativante pelo mesmo motivo do tratamento térmico realizado. A banda em 1043,49  $\text{cm}^{-1}$  é característica da vibração de estiramento de Si–O–Si de argilas, citado por Amorim et al. (2004) em 1039,8  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 19** – Espectro de IV do lodo L3Tc.

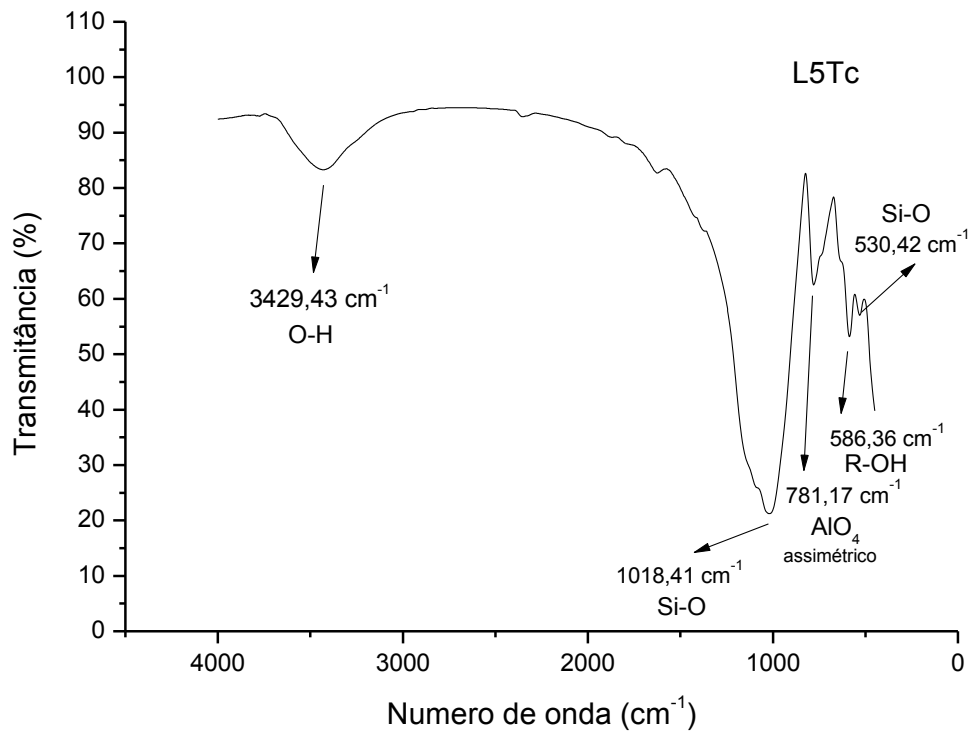


Para L4Tc (Figura 20) a banda característica de mistura de calcita, próxima de 1430  $\text{cm}^{-1}$  (para L4Tc na região 1480–1400  $\text{cm}^{-1}$ ), pode representar a vibração de estiramento de  $\text{CO}_3^{2-}$ . A banda em 1018,41  $\text{cm}^{-1}$ , deslocada para maiores números de onda, em relação a 1007  $\text{cm}^{-1}$  conforme Farias (2011), é indicativa da ligação Si–O de argilas. Esta banda também ocorre para L5Tc (Figura 21).

**Figura 20** – Espectro de IV do lodo L4Tc.



Para L5Tc (Figura 21) a banda em 586,36 cm<sup>-1</sup> possivelmente representa a presença de R-OH, conforme Amorim et al. (2004) para um grupo de fracas bandas entre 550–920 cm<sup>-1</sup>. Neste espectro a banda em 781,17 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à presença de estiramento assimétrico de AlO<sub>4</sub>, conforme estabelecido por Kloprogge, Fry & Frost (1999) em 780 cm<sup>-1</sup>, referente às argilas que constituem o lodo.

**Figura 21** – Espectro de IV do lodo L5Tc.

Em resumo, para todos os lodos foi possível identificar as bandas de absorção de radiação infravermelho características das argilas que os compõem, assim como para os lodos desidratados foi possível identificar também a presença do agente ativante, mesmo considerando o contato por tempo prolongado das argilas naturais com os solventes. Uma tabela-resumo com as identificações das bandas para todos os lodos está apresentada no Apêndice C.

#### 4.3.3 Análise Superficial (Método BET)

Os resultados das análises superficiais pelo método BET dos lodos desidratados e calcinados estão apresentados na Tabela 10. Os lodos deste trabalho foram classificados como materiais mesoporosos, considerando seus diâmetros de poro entre 2–50 nm (IUPAC, 1994).

Observou-se que os lodos desidratados e calcinados apresentaram áreas superficiais muito baixas, com valores menores do que determinados materiais tomados como referências para adsorção de poluentes: carvão ativado comercial



com 1,2040 cm<sup>3</sup>/g e uma zeólita com 0,3048 cm<sup>3</sup>/g utilizados para captura de CO<sub>2</sub> de gases de queima (STRAGLIOTTO et al., 2009).

**Tabela 10** – Áreas superficiais específicas, volumes de poro e diâmetros de poro das principais argilas que geraram os lodos, dos lodos desidratados e calcinados.

Argilas naturais e Lodos desidratados	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de poro (nm)
EN	35,9540	0,019842	2,2075
UN	65,1090	0,036082	2,2167
L1Td	11,9364	0,027082	9,0756
L2Td	1,0340	0,008517	37,2979
L4Td	10,0595	0,016720	6,6485
L5Td	4,2501	0,008473	7,9748
L1Tc	41,0499	0,089011	8,6735
L2Tc	47,2039	0,087689	7,4307
L3Tc	40,1670	0,080656	8,0320
L4Tc	12,2606	0,024016	7,8352
L5Tc	3,5888	0,007207	8,0328

Os lodos desidratados L1Td e L2Td, assim como os calcinados L1Tc, L2Tc e L3Tc, a partir da geração são constituídos principalmente por argilas bentoníticas (materiais lamelares), sendo a porosidade neste caso uma característica inerente de sua estrutura cristalina (FERREIRA et al., 2007).

Especificamente, o lodo L2Td apresentou maior diâmetro de poro dentre os lodos, inclusive bem maior do que das argilas de origem (EN e UN). Apesar de, pelo diâmetro de poro, este lodo apresentar-se na faixa de mesoporos, a isoterma de adsorção foi a única do tipo III dentre todos os lodos estudados, representativa de interações adsorbato-adsorbato mais fortes que as interações adsorbato-adsorvente (OLIVEIRA, 2010), típica de superfícies não porosas ou macroporosas (ANDRADE, 2014). No entanto não é recomendado o aproveitamento como adsorvente de contaminantes devido a sua área superficial e o seu volume de poro serem extremamente baixos.

Os lodos L1Tc, L2Tc e L3Tc apresentaram volumes de poro maiores (0,08–0,09 cm<sup>3</sup>/g), próximos da faixa apresentada por argilas portuguesas ricas em esmectita, caulinita e illita-caulinita, testadas na remoção dos corantes azul de metileno (eficientes em concentrações < 100 ppm), e laranja II (sem sucesso pela baixa afinidade das argilas com sua natureza aniônica), cujos volumes de poro totais foram entre 0,07–0,08 cm<sup>3</sup>/g (HAJJAJI et al, 2013).

Com base na literatura constatou-se que há diferentes materiais sendo estudados como adsorventes: carvão ativado vegetal *Carbon CD 500*, resina polimérica *purolite-macronet®MN-202* e argila organofílica *Claytone-40*, para remoção de benzeno, tolueno e o-xileno (HACKBARTH et al., 2014); silicato mesoporoso de casca de arroz calcinada, lixiviada e tratada com surfactante, na remoção de fenol a 100 ppm: (SCHWANKE et al., 2011); cascas de pinhão na remoção de azul de metileno (CARDOSO, 2010); carvão ativado derivado de resíduo de coco, na remoção de metais pesados (chumbo, mercúrio e cobre) de efluentes industriais (ANIRUDHAN & SREEKUMARI, 2011); montmorilonita, caulinita natural e modificada, na remoção de chumbo a 50 ppm (BHATTACHARYYA & GUPTA, 2008). Alguns desses materiais, ainda com baixa área superficial e volume de poro (semelhante aos lodos deste trabalho), possuem propriedades que favorecem a adsorção de compostos orgânicos, como por exemplo: área superficial externa devido a pequenas partículas de argila e a natureza hidrofóbica das camadas na argila (HACKBARTH et al., 2014).

Nesse âmbito, considerou-se que os lodos deste trabalho não são indicados para adsorção de poluentes devido suas baixas áreas superficiais, ainda que a natureza hidrofóbica possa estar presente, mas de forma pouco significativa (identificada por espectroscopia IV), devido ao tratamento com agente ativante que impede a adsorção das moléculas de nitrogênio na análise BET, assim diminuindo sua área superficial específica, conforme SCHWANKE et al. (2011). Desta forma, os lodos estudados não apresentaram-se como bons adsorventes.

#### 4.3.4 Análise do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Na Tabela 11 está apresentado o resumo dos resultados de PCZ dos lodos industriais desidratados e calcinados.

Os lodos desidratados L1Td e L2Td apresentaram  $pH_{PCZ}$  6–7, enquanto L4Td e L5Td apresentaram  $pH_{PCZ}$  próximo de 10. Os lodos calcinados apresentaram  $pH_{PCZ}$  na faixa de 7–8, exceto L4Tc que apresentou  $pH_{PCZ}$  11,53.

**Tabela 11** – Resultados de PCZ dos lodos industriais.

Lodos secos	$pH_{PCZ}$
L1Td	6,63
L2Td	6,88
L4Td	10,00
L5Td	9,93
L1Tc	7,26
L2Tc	7,71
L3Tc	7,65
L4Tc	11,53
L5Tc	7,13

Há diferentes  $pH_{PCZ}$  de materiais na literatura, dentre eles: montmorilonita sódica da Grécia com  $pH_{PCZ}$  igual a 9,4, K-montmorilonita com  $pH_{PCZ}$  entre 7,6–8,1 e carvão ativado com  $pH_{PCZ}$  entre 5,6–9,0 (KOSMULSKY, 2009), carvão ativado derivado de resíduo de coco com  $pH_{PCZ}$  de 5,2, o qual apresenta percentual de remoção de metais pesados que aumenta gradualmente com o aumento do pH. O pH da solução afeta a superfície de carga do adsorvente, o grau de ionização e a especiação (característica) dos grupos funcionais de superfície. Abaixo do  $pH_{PCZ}$  5,2 a superfície do adsorvente é carregada positivamente e acima deste pH a superfície se torna negativa (ANIRUDHAN & SREEKUMARI, 2011).

Sendo assim, verificou-se que, os lodos deste trabalho, caso apresentassem elevadas áreas superficiais para serem usados como adsorventes, poderiam ser aplicados em testes de remoção de metais pesados ou corantes, por exemplo, sem a necessidade de gastos com reagentes para ajuste do pH do efluente.

#### 4.3.5 Análise Termogravimétrica com Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Para este teste, como base nas análises anteriores optou-se por analisar apenas os lodos desidratados L1Td e L2Td, e os lodos calcinados L1Tc, L2Tc e L3Tc.

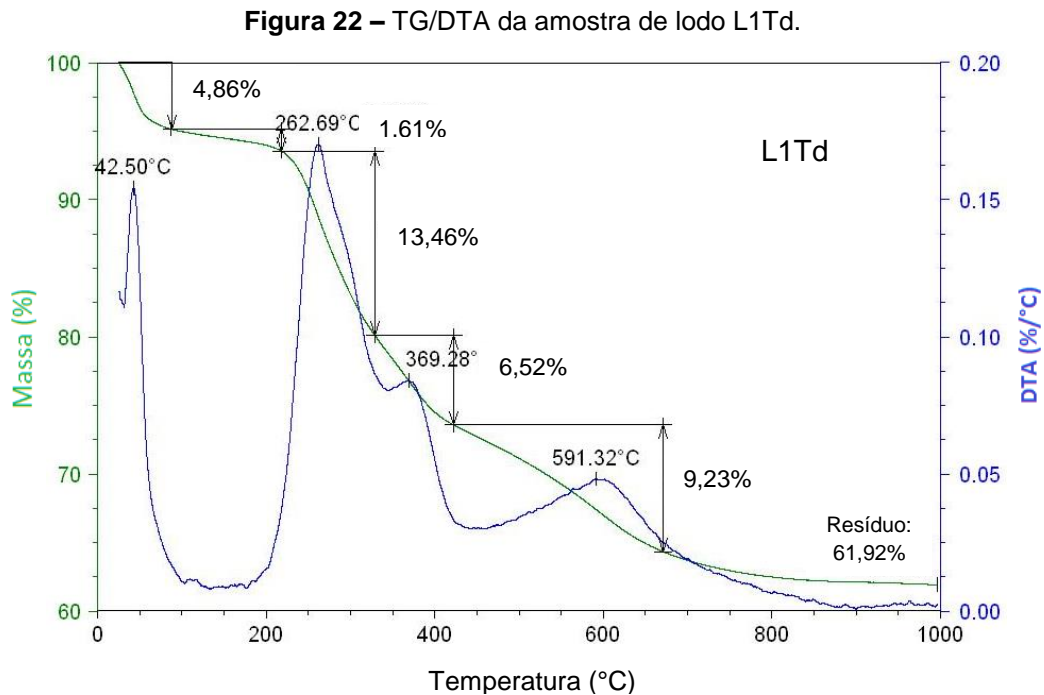
Para melhor compreensão e localização das discussões nos gráficos, a linha verde representa as perdas de massa é denominada *curva TG* e a linha azul representa a derivada da TG, onde são observados picos endotérmicos ou exotérmicos, é denominada *curva DTA*.

As massas totais das amostras medidas pelo equipamento de TG foram: 12,596 mg (L1Td), 9,546 mg (L2Td), 10,595 mg (L1Tc), 11,155 mg (L2Tc), 12,449 mg (L3Tc).

Os termogramas dos lodos L1Td e L2Td são apresentados nas Figuras 22 e 23, respectivamente. Para L1Td e L2Td observaram-se perdas de massa de 4,86 e 7,38% respectivamente, na faixa de temperatura 25–100 °C, que pode ser atribuída a etapa de evaporação da água de umidade, também citado em estudo de Grun (2007). A região compreendendo 40–200 °C desta etapa é característica da montmorilonita (CHAGAS et al., 2014), argilomineral que é a matéria-prima dos lodos neste trabalho, isto é, representando a eliminação da água livre que se encontra adsorvida sobre a superfície das partículas finas de argila (DUTRA & PONTES, 2002).

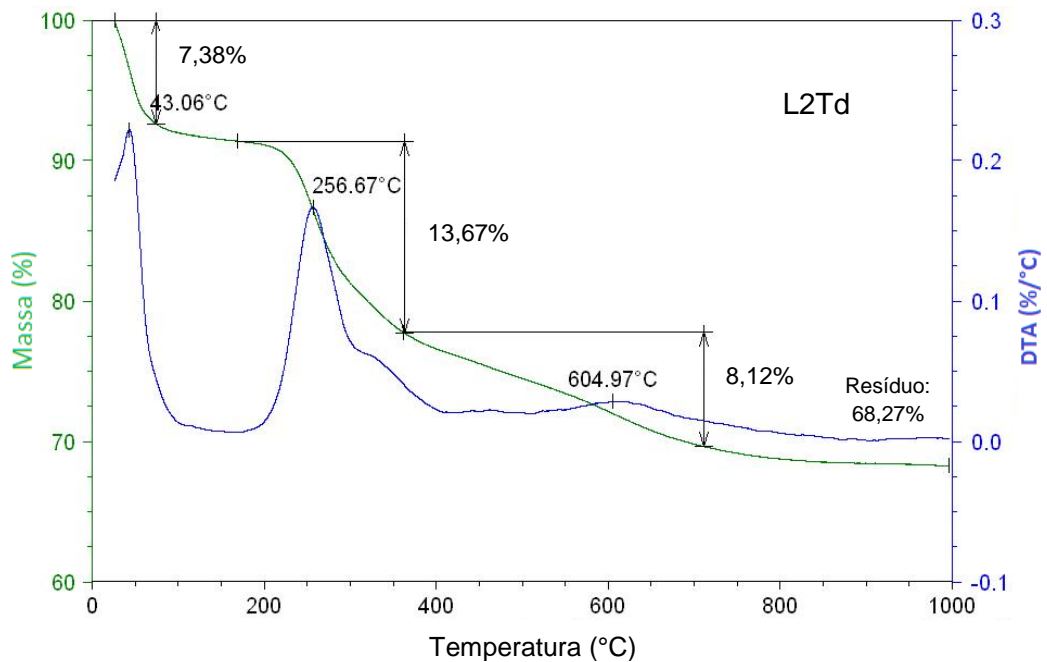
Considerando-se a temperatura de ebulição do solvente 1 (137–143 °C) para L1Td, e do solvente 2 (110,6 °C) e solvente 1 em L2Td, a perda de massa entre 100 a ±360 °C se deve provavelmente à etapa de evaporação destes solventes (*curva TG*). Na mesma faixa de temperatura, a perda de massa também está relacionada com a água de solvatação (interlamelar), estabelecida na literatura entre 200–360 °C (CHAGAS et al., 2014), que ocorre na *curva DTA* com pico exotérmico em 262,69 °C para L1Td e, em 256,67 °C para L2Td. Este tipo de perda de massa é citada por Merino, Arévalo & Romero (2007) em temperatura máxima de 400 °C, com uma taxa máxima de perda perto de 200 °C.

Para L1Td, observou-se ainda uma perda de massa entre 325–425 °C (pico na *curva DTA* em 369,28 °C) que pode ser relacionada com uma parcial de desidratação dos óxidos (CHAGAS et al., 2014), e a decomposição da matéria orgânica presente (solvente 1) conforme citado por Grun (2007) ocorrendo na faixa 201–450 °C.



Observou-se também que L1Td teve uma perda de massa entre 425–675 °C que pode ser relacionada com a perda de água estrutural, devido à eliminação de íons  $\text{OH}^-$  reticulares com uma taxa máxima de perda perto de 600 °C, de acordo com Merino, Arévalo & Romero (2007). Segundo Grun (2007) a água interna do cristal é eliminada entre 550–600 °C, e Chagas et al. (2014) indica que a perda de hidroxilas estruturais está na faixa aproximada de 500–700 °C.

Para L2Td, a perda de massa na faixa de  $\pm 360$  a  $\pm 710$  °C representa a eliminação da água interna, que ocorre entre 550–600 °C segundo Grun (2007), cujo pico endotérmico está em 604,97 °C (*curva DTA*); observa-se um pequeno esboço de pico exotérmico, entre 400–550 °C que pode ser relacionado à volatilização do solvente 1 e/ou do solvente 2, cujos pontos de ignição são 465 e 535 °C.

**Figura 23 – TG/DTA da amostra de lodo L2Td.**

Os percentuais de massa 61,92% para L1Td e 68,27% para L2Td representam os resíduos das amostras na análise de TG/DTA.

Assim, de acordo com as análises de TG/DTA dos lodos desidratados, recomenda-se que os lodos brutos L1 e L2 sejam tratados termicamente até 400 °C, para evaporação dos solventes considerando seus pontos de ebulição.

Os termogramas dos lodos calcinados L1Tc, L2Tc e L3Tc estão apresentados nas Figuras de 24 a 26, respectivamente. Cabe ressaltar que pelos pontos de ebulição e ignição dos solventes constituintes dos lodos, devido à temperatura de calcinação (550 °C) antes da caracterização os solventes sofreram volatilização. Os termogramas de L1Tc e L2Tc são semelhantes, com perdas de massa em três etapas. Isto se deve à forma de geração desses lodos terem sido semelhante, ou seja, lodos provenientes dos Ensaio 1 e 3, com tipos de argila afins.

Figura 24 – TG/DTA da amostra de lodo L1Tc.

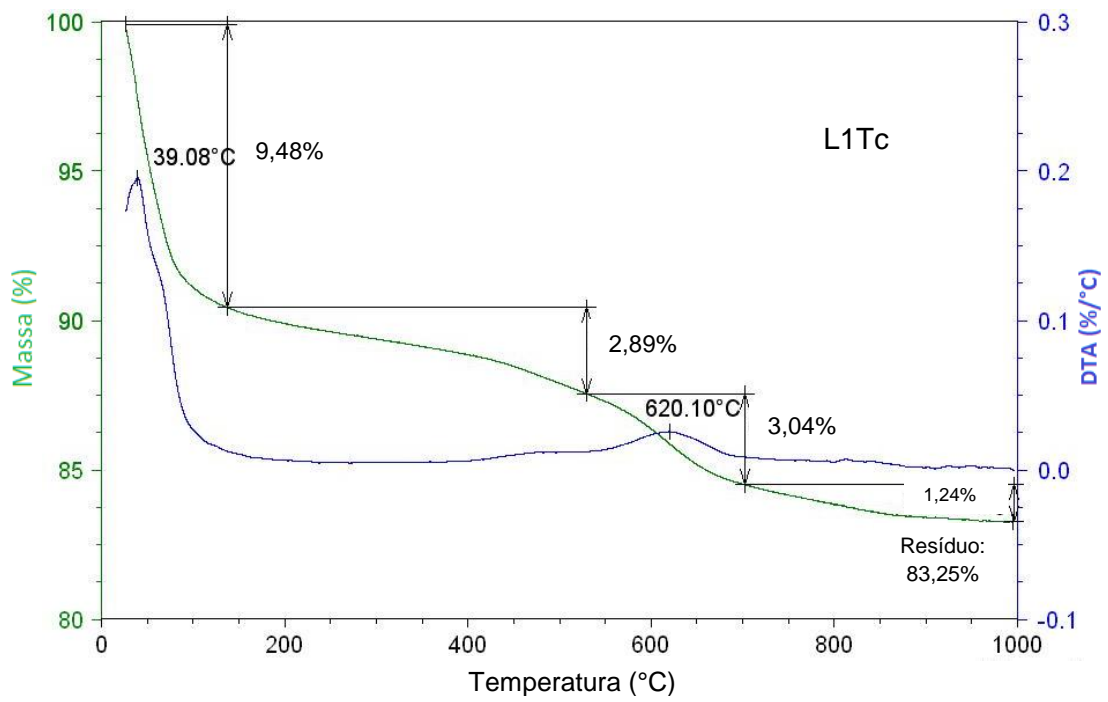


Figura 25 – TG/DTA da amostra de lodo L2Tc.

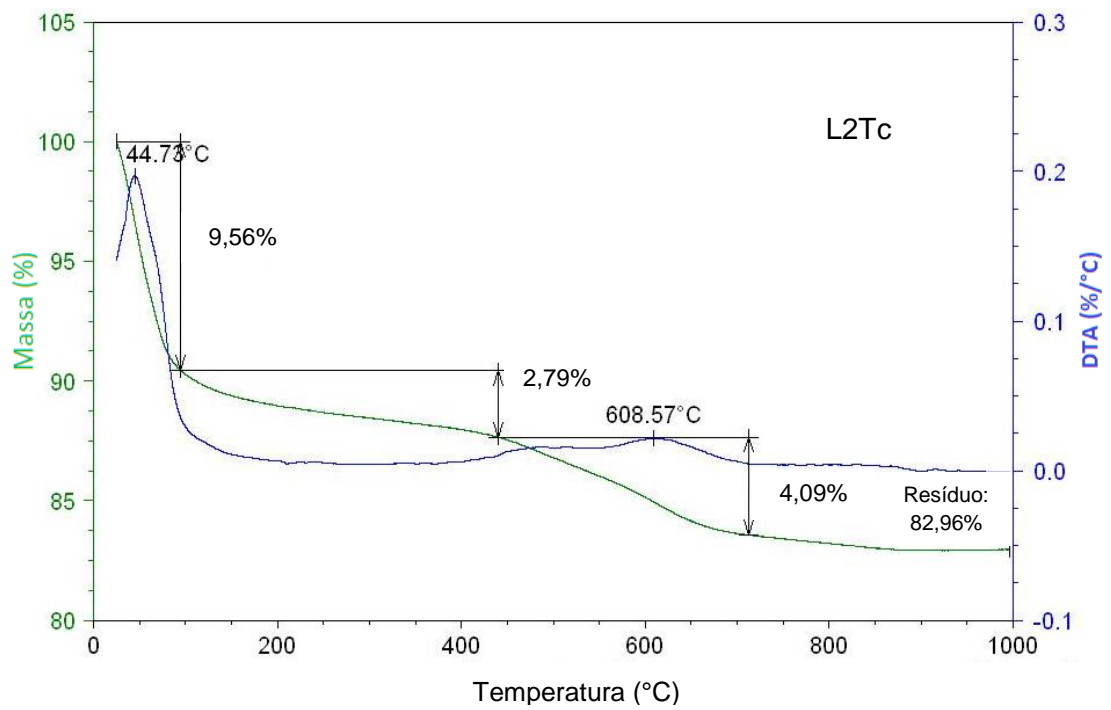
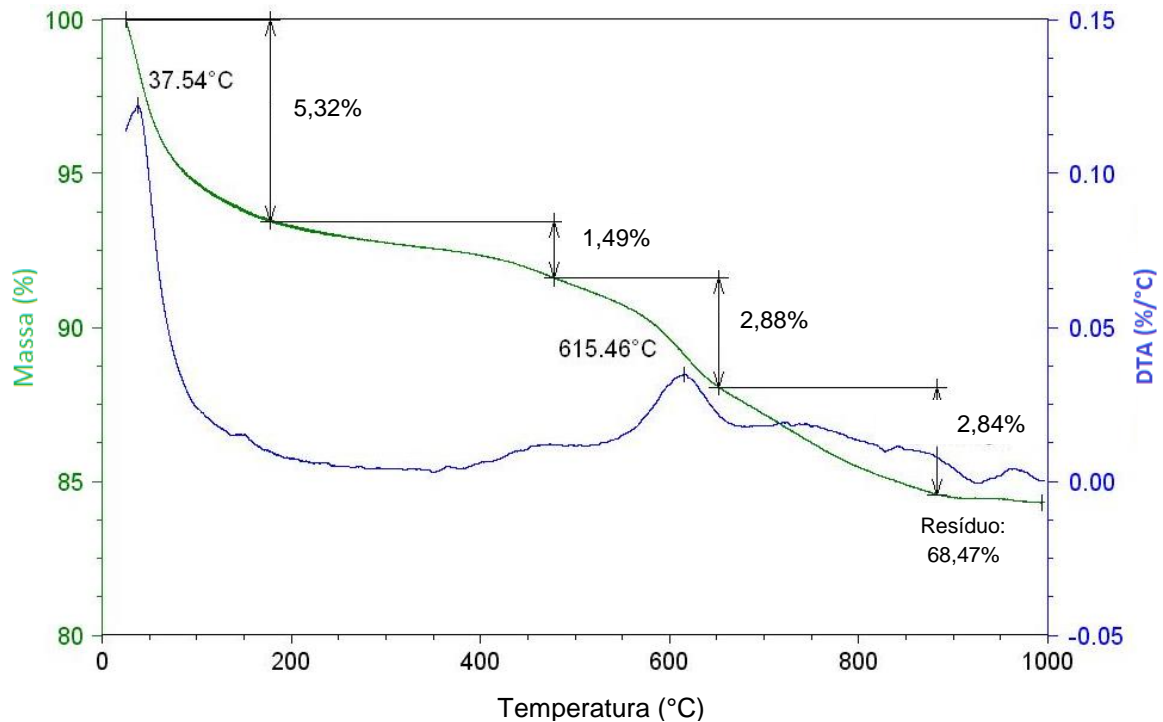


Figura 26 – TG/DTA da amostra de lodo L3Tc.



Para L1Tc (Figura 24) observou-se uma perda de massa de 25 °C até próximo de 150 °C, atribuída a etapa de evaporação da água de umidade, semelhante ao citado por Grun (2007), presente na superfície da amostra. Para L2Tc (Figura 25) ocorre entre 25–100 °C, e para L3Tc (Figura 26) ocorre entre 25–200 °C. Observou-se também que a perda de massa entre ±140 e ±540 °C está relacionada com a água de solvatação (interlamelar), estabelecida na literatura entre 200–560 °C (Chagas et al., 2014). Para L2Tc ocorreu entre 100 e ±450 °C. Para L3Tc ocorre entre ±200 e ±500 °C. A evaporação do solvente 3 que constitui o L3Tc ocorreria entre 229–298 °C (ponto de ebulição do solvente) nesta etapa, no entanto este lodo foi calcinado a 450–550 °C, assim o solvente 3 não está mais presente porque já foi volatilizado durante o tratamento térmico.

Verificou-se também que para L1Tc a perda de massa na faixa de ±540 a ±700 °C, cujo pico endotérmico está em 620,10 °C (*curva DTA*), representa a eliminação da água estrutural, devido à eliminação de íons OH<sup>-</sup> reticulares com uma taxa máxima de perda perto de 600 °C conforme Merino, Arévalo & Romero (2007). Para L2Tc ocorre de ±450 a ±700 °C, cujo pico endotérmico está em 608,57 °C



(*curva DTA*). Para L3Tc ocorre na faixa de  $\pm 500$  a  $\pm 650$  °C, cujo pico endotérmico está em 615,46 °C (*curva DTA*).

Para L1Tc e L3Tc foi possível identificar uma última etapa, pela perda de massa entre 700–1000 °C e 650–900 °C respectivamente, que pode estar relacionada com a decomposição dos carbonatos (GRUN, 2007). Os percentuais de massa 83,25% para L1Tc, 82,96% para L2Tc e 68,47% para L3Tc representam os resíduos das amostras na análise de TG/DTA.

Assim, de acordo com as análises de TG/DTA dos lodos calcinados, da mesma forma que foi observado para os lodos desidratados, recomenda-se que os lodos brutos L1, L2 e L3 sejam tratados termicamente até 400 °C, para evaporação dos solventes, uma vez que os solventes que constituem esses lodos apresentam pontos de ebulição abaixo desta temperatura.

## **4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS**

### **4.4.1 pH, salinidade, condutividade, STD**

Na Tabela 12 estão os resultados das análises físico-químicas dos efluentes industriais. Utilizaram-se como referência valores de condutividade elétrica de: um rio impactado, um efluente de uma refinaria de petróleo e um esgoto de uma Estação de Tratamento de Esgoto – ETE, além de: água salobra, 1600–4800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , e águas industriais, 100–10.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (AG SOLVE, 2015).

Os valores de condutividade, salinidade e STD medidos foram muito baixos, e isto se deve às poucas quantidades de sólidos dissolvidos em cada efluente, considerando que estes parâmetros dependem das concentrações iônicas e da temperatura, e indicam a quantidade de sais existentes; são parâmetros que representam medidas indiretas da concentração de poluentes. Por exemplo, geralmente a condutividade elétrica a níveis acima de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  indicam ambientes impactados, que tende a aumentar com o aumento na quantidade de sólidos dissolvidos; indicando características corrosivas da água ou efluente (CETESB, 2015).

**Tabela 12** – Análises físico-químicas dos efluentes industriais.

Efluentes	pH	Condutividade elétrica (µS/cm)	Salinidade (ppm)	STD (ppm)
E1	4,85	0,044	0,089*	0,022*
E2	5,71	0,848	0,089*	0,441
E3	4,98	1,485	0,089*	0,561
E4	5,94	1646	822	1148
E5	7,63	6550	3280	4570
Água potável (rede de abastecimento)	7,26	195	96,5	134
Rio impactado**	—	340	—	—
Efluente de petróleo***	—	2260	—	—
Esgoto de ETE****	—	1230	—	—

Legenda:

\*Estes valores podem ser considerados nulos, pois representam medidas em ppt.

\*\*Rio Atibaia, em Paulínia – SP, qual recebe efluente de uma refinaria de petróleo (MARIANO et al., 2010).

\*\*\*Efluente de uma refinaria de petróleo (MARIANO et al., 2010).

\*\*\*\*Esgoto da ETE de Iguatu–CE (CAVALCANTE et al., 2012).

Os pH dos efluentes E1, E2, E3 e E4 foram moderadamente ácidos por causa da hidrólise/oxidação dos hidrocarbonetos presentes, porque a partir da umidade do ar e com as diferenças de temperatura e pressões parciais entre o meio externo e o interior das bombonas de polietileno onde estavam armazenados, além do possível surgimento de micro-organismos como bactérias e fungos, houve formação de ácidos graxos livres (para E3) e ácidos livres como carboxílico e fenólico (para E1 e E2), devido aos compostos voláteis serem quimicamente instáveis (LÔBO, FERREIRA & CRUZ, 2009; BÜCKER, 2009).

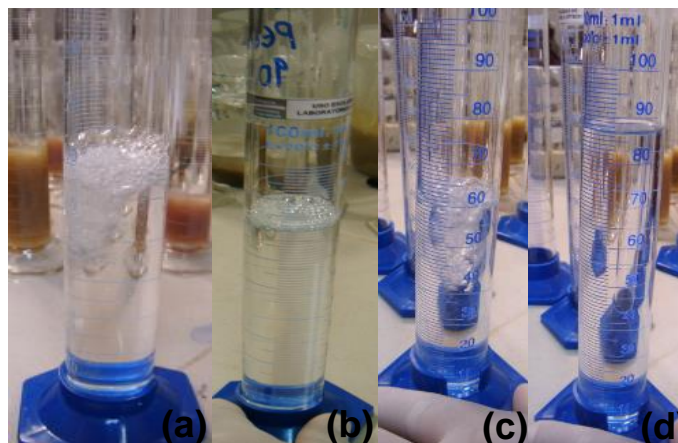
Tomando-se também como base para as discussões das características e propriedades físico-químicas de óxidos silicatos presentes nas águas de processo de tratamento de minérios, (sólidos dissolvidos de 1–1100 ppm, pH de 5–11) (RUBIO & TESSELE, 2002), e por haver uma semelhança com os efluentes industriais em estudo, observou-se valores muito altos de condutividade, salinidade e STD para E4 e E5. Isto se deve às atividades das cargas elétricas de partículas dissolvidas e em suspensão na fase aquosa, sendo representadas pelas quantidades em porções de Portlandita artificial, tridimita e agentes flocculantes dissolvidos presentes em E4, e às quantidades em porções de argilas e outros minerais presentes em E5.

## 4.4.2 Análises de Reutilização de Efluentes Industriais

### 4.4.2.1 Efluente E1 no Ensaio 1

No início do ensaio de expansão (Ensaio 1) das argilas tratadas no Ensaio 6, observou-se a formação de uma espuma de volume atípico, por cerca de 10 segundos ao ser adicionado nas provetas determinado volume do solvente 1 residual (E1) (Figuras 27a) ou E1 filtrado (E1F) (Figura 27b). Quando este procedimento foi feito com o solvente 1 comercial (solvente referência), a espuma foi formada apenas pela turbulência da adição, e desapareceu instantaneamente. Possivelmente, o surgimento da espuma em E1 e E1F pode ser atribuída a uma quantidade de agente ativante remanescente das análises de expansão realizadas anteriormente com amostras tratadas no Ensaio 6.

**Figura 27** – Solvente E1 (a), solvente E1F (b) e Solvente comercial (c e d), adicionados em proveta antes dos testes de reutilização.



Na Figura 28 são apresentados os principais registros fotográficos das expansões das amostras de argilas tratadas A, B, C e D<sup>3</sup> nos solventes em teste, conforme seguem as descrições-base constantes na Tabela 13:

<sup>3</sup>As argilas A e D são UN tratadas em 2 concentrações diferentes de agente ativante. As argilas C e B são EN tratadas nas mesmas 2 concentrações respectivas de agente ativante em A e D.

S-A = solvente comercial, com argila A;

E1-A = efluente solvente 1 residual, com argila A;

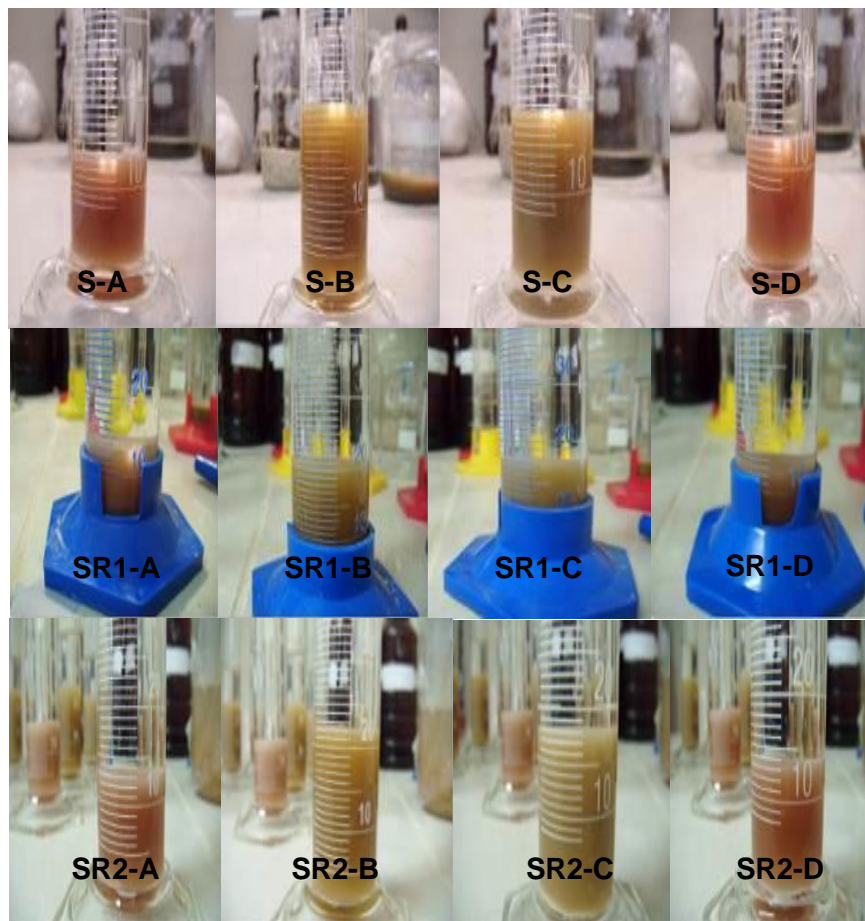
E1F-A = efluente solvente 1 residual filtrado, com argila A.

Considerando-se que foram realizadas:

- Uma reutilização (R1): submetendo novas quantidades das argilas a nova expansão com os mesmos solventes das provetas utilizados inicialmente (ex.: SR1-A, E1R1-A, E1FR1-A);

- Uma nova reutilização (R2): submetendo novas quantidades das argilas a uma nova expansão com os mesmos solventes das provetas utilizados na primeira reutilização (R1) (ex.: SR2-A, E1R2-A, E1FR2-A).

**Figura 28** – Solvente 1 no teste de reutilização (Ensaio 1).



Na Tabela 13 estão os resultados dos testes de expansão, sendo que não houve alteração significativa nas expansões de todas as argilas reutilizando o solvente 1 comercial (S) até a terceira vez. Infere-se então, que é possível reutilizá-lo em expansões no setor de controle de qualidade desde que seja em um período recente à primeira utilização e para um mesmo tipo de argila ativada, submetida a expansões anteriores. Isto se explica pelo fato de nos testes de reutilização com efluentes provenientes de diferentes argilas e diferentes lotes de solvente 1 (E1 e E1F) ocorrerem alterações significativas entre os resultados (diminuição ou aumento a capacidade de expansão da argila).

**Tabela 13** – Resultados dos testes de reutilização (expansão) das argilas A, B, C, D em 2012.

Resultados do Ensaio 1 (mL/2 g)				
Amostras Solventes	A	B	C	D
S*	20,0	22,0	20,0	18,0
S	13,5	22,5	18,5	13,0
SR1	13,0	20,0	18,0	12,0
SR2	13,0	22,0	18,0	13,0
SR3**	13,0	22,0	17,0	13,0
E1	21,0	35,0	30,5	22,0
E1R1	18,0	28,0	27,0	19,0
E1R2	17,0	32,0	30,0	19,5
E1F	19,0	32,0	28,5	21,0
E1FR1	19,0	27,0	32,0	18,0
E1FR2	17,0	27,0	26,0	18,0

Legenda: S\* – os resultados correspondentes são registros do controle de qualidade das argilas em solvente 1 comercial, no período logo após a produção das mesmas (ano 2012).

SR3\*\* – com o solvente 1 comercial foi possível reaproveitar o mesmo líquido pela terceira vez.

#### 4.4.2.2 Efluente E3 para uso como combustível

Na Tabela 14 estão apresentadas as análises de controle de qualidade da ANP para combustíveis, o que neste trabalho foram realizadas apenas para E3

(produto) e E3F (produto filtrado), os outros são solventes orgânicos (alifáticos ou aromáticos) utilizados como reagentes para outros fins.

Observou-se que, segundo os limites estabelecidos pela Resolução ANP 07/2008 para combustíveis:

- Os resultados de E3 e E3F estão muito abaixo do máximo estabelecido para ponto de entupimento de filtro a frio, que é 19 °C, porém não são valores discrepantes para este tipo de produto combustível, uma vez que geralmente é observado na literatura o valor de – 2 °C, e por não haver limite específico a ser atendido para a região Nordeste, exceto Bahia.

**Tabela 14 – Análises da ANP para combustíveis.**

Análises	Limites (Resolução ANP N° 7/2008)*	Efluentes	
		E3	E3F
Aspecto <sup>4</sup>	Límpido/Isento de impurezas	não/não	sim/não
Ponto de névoa (°C)	anotado**	–1	7
Ponto de fluidez (°C)	anotado	0	2
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C) máx.	19***	–5	0
Lubricidade a 60 °C ( $\mu\text{m}$ )****	anotado	167	156
Viscosidade cinemática a 40 °C ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	3,0–6,0	4,8	4,6
Teor de água (mg/kg) máx.	500	956,43	903,98
Massa específica a 20 °C ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	850–900	883,9	878,2
Estabilidade à oxidação a 110 °C – PetroOXY***** (h) mín.	6	35 min 36 s	29 min 45 s
Ponto de fulgor (°C) mín.	100	149	> 170

Fonte: LaCoM – Laboratório de Combustíveis e Materiais.

Legenda:

\*Resolução ANP N° 7, de 19 de março de 2008 – DOU 20.3.2008. \*\*Anotado significa que não há especificação para avaliação como determinante da qualidade. \*\*\*O limite máximo de 19 °C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O produto poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas (Resolução ANP N° 7/2008).

\*\*\*\*Análise realizada comumente para combustível mineral. O método é ASTM D6079 e não consta na Resolução ANP N° 7/2008. \*\*\*\*\*Especificação de ensaio fornecida pelo LaCoM/UFPB.

<sup>4</sup>O aspecto do combustível é um parâmetro considerado apenas na Resolução ANP 7/2008. Trata-se de uma análise preliminar, onde se procura verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra de combustível, que pode ser decorrente da presença de água (LÔBO, FERREIRA & CRUZ, 2009).

- O efluente continha muita água (acima de 900 mg/kg, quando o máximo permitido é de 500 mg/kg, possivelmente devido ao local disponível não ser arejado onde estava armazenado por mais de um ano, o que precisa ser reduzido, pois a água promove a hidrólise do produto, resultando em ácidos graxos livres, o que também associado à proliferação de micro-organismos provoca corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos (LÔBO, FERREIRA & CRUZ, 2009); a presença de água também pode aumentar a condutividade elétrica (CANDEIA, 2008).

- O efluente apresentou-se dentro do limite especificado de massa específica (850–900 kg/m<sup>3</sup>), assim como de viscosidade cinemática (3,0–6,0 mm<sup>2</sup>/s) — em geral, o valor foi maior para o produto;

- Apresentaram muito baixa estabilidade à oxidação (ambiente: 700 kPa e 110 °C, conforme o ensaio PetroOXY), em que a água tem influência determinante; neste caso, a degradação tanto térmica quanto oxidativa de E3 e E3F revelou alto número de insaturações, o que provocaria a formação de produtos insolúveis, ocasionando problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível em motores (LÔBO, FERREIRA & CRUZ, 2009), caso viessem a ser aplicados para este fim.

- Sabendo-se que para o produto o valor do ponto de fulgor encontrou-se próximo aos 170 °C, o efluente E3 após filtração simples (E3F) apresenta característica de maior inflamabilidade que E3 (não filtrado). Ambos estão dentro da especificação, mín. 100 °C.

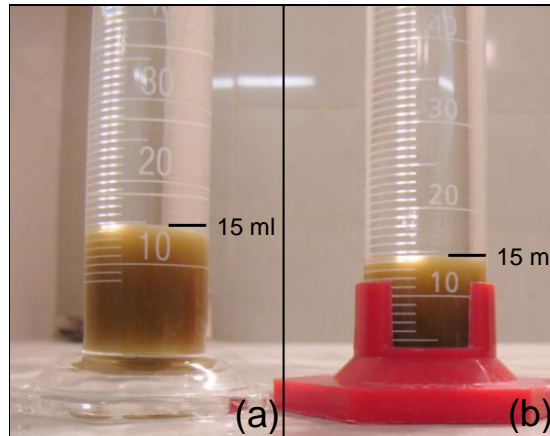
Sendo assim, há necessidade da purificação do efluente E3 para remoção da água e o uso de aditivos para melhorar a estabilidade à oxidação, pois o efluente ficou exposto a grandes variações de temperatura e umidade relativa do ar durante longo período.

#### **4.4.2.3 Efluente E5 no Ensaio 6**

A Figura 29 representa o Ensaio 1 com solvente 1 de um mesmo tipo de argila (EN) tratada no Ensaio 6 com agente ativante. No 1° ensaio (Figura 30a)

utilizou-se a argila preparada na 1ª batelada; e no 2º ensaio (Figura 30b) utilizou-se a argila preparada na 2ª batelada adicionando o efluente da 1ª batelada (E5) e complementado o volume do reator com água potável.

**Figura 29** – Ensaio 1: 1ª batelada (a) e 2ª batelada (b) com aproveitamento do efluente.



Verificou-se que não houve alteração da expansão durante o Ensaio 1 indicando que é possível o reaproveitamento do efluente no processo de dispersão industrial (Ensaio 6). É importante ressaltar que foi realizado apenas um dos testes do controle de qualidade da argila EN produzida pelo Ensaio 6, de modo que a não alteração das propriedades de uma argila produzida com efluente poderá ser avaliada por meio de testes complementares.

#### **4.5 POSSIBILIDADES DE APLICAÇÃO E/OU DISPOSIÇÃO FINAL**

A investigação das técnicas de tratamento para lodos e efluentes industriais, aliada à importância do conhecimento do processo produtivo na geração, é importante para identificar as oportunidades de melhoria da gestão ambiental industrial. Quanto às dificuldades para o tratamento de lodos e efluentes industriais citam-se: o pré-tratamento para condicionamento e a caracterização, pois devem ser realizadas análises gerais (ex.: composição química e granulométrica), e específicas, como exemplo para aplicar resíduos em blocos cerâmicos: resistência à compressão, absorção de água, lixiviação e solubilização, assegurando a



confiabilidade na aplicação do lodo pela segurança em termos estruturais e funcionais do composto gerado.

De modo geral, não seria viável a aplicação dos lodos e efluentes industriais estudados neste trabalho em outros processos industriais, devido às pequenas quantidades geradas no setor de controle de qualidade da indústria paraibana. Ainda assim, supondo haver no futuro a produção de resíduos com características semelhantes aos dos lodos e efluentes estudados, são apresentadas nos itens 4.5.1 e 4.5.2 sugestões de aplicação, com base nas análises realizadas e na literatura.

#### 4.5.1 Para os Lodos Industriais

Quanto ao tratamento dos lodos industriais indica-se a secagem até 400 °C (temperatura para evaporação da umidade e solventes presentes), podendo ser utilizada a técnica de micro-ondas ou a secagem em fornos de alta temperatura com controle de gases — pode ocorrer redução de umidade de 90–99% para 65–80% ou mais, dependendo da natureza dos lodos tratados, o que reduz o volume e o custo de transporte destes para disposição final.

- *Aplicação como combustível na geração de energia/ Incorporação em materiais de construção ou em vidros*

Sabendo-se que as densidades dos lodos são características de argilas (entre 0,5-1,0 g/cm<sup>3</sup>), sobre a aplicação destes materiais não haveria limitações quanto à densidade nas incorporações em materiais de construção.

O lodo L3 (resíduo perigoso), por possuir 97,70% de matéria orgânica carbonosa, seria indicado como combustível de alto valor energético na indústria do cimento (coprocessamento), por ser um lodo contendo restos de solventes; e devido às altas temperaturas, a destruição do resíduo é total, não gera cinzas, sendo o material da queima incorporado à matriz do clínquer, eliminando a disposição imediata final em aterros (LIMA & FERREIRA, 2007).

Os lodos L1, L2, L4 e L5 (69,64; 80,28; 79,94 e 98,72% de sólidos totais fixos, respectivamente), após tratamento térmico a 400 °C/1 h<sup>5</sup>, e sendo altos os teores de

---

<sup>5</sup>Este tempo poderá ser maior dependendo das características de cada lodo a ser tratado.

sólidos fixos, seriam utilizados como sólidos de incorporação em materiais de construção, semelhante à aplicação dos lodos provenientes de estações de tratamento de água e efluentes, cinzas de usinas hidrelétricas, areias de fundição, refugos de mineração, escórias de fornos, resíduos de serragem de granito, dentre outros que já possuem pesquisas comprovando sua utilização na produção de blocos e tijolos cerâmicos e cimentícios, telhas, lajotas para piso e forro, bloquetes para piso e tubos cerâmicos (LUCAS & BENATTI, 2008). Sendo o pH de L3 ácido e de L4 pouco ácido, o ajuste de pH com adição de hidróxido de cálcio poderia ser satisfatório para estes materiais antes dos testes na incorporação em materiais para construção.

Ao analisar os altos valores de condutividade, salinidade e STD para L1, L3, L4, alta condutividade e STD para L2, e considerando que para os lodos desidratados foi possível identificar por espectroscopia no infravermelho a presença do agente ativante devido o contato por tempo prolongado das argilas naturais e tratadas com os solventes, seria preciso avaliar as propriedades das matrizes de material de construção incorporando os lodos para observar se há influência significativa do agente ativante em relação a aspectos estruturais do material produzido.

Também, pode ser sugerido que os lodos L1, L2, L4 (perigosos) e L5 (não inerte) sejam incorporados a vidros, com intuito de eliminar os efeitos nocivos destes no meio ambiente, evitando sua disposição final em aterros industriais horizontais ou verticais, reduzindo os custos com o transporte deste lodo para tais aterros industriais e aumentando a vida útil destes mesmos.

Para o lodo L3 (perigoso) indica-se a utilização como matéria orgânica energética para coprocessamento na indústria cimentícia.

- *Propostas para disposição final*

Todos os lodos precisam ser submetidos a pré-tratamento antes da disposição final como rejeitos, porque segundo a PNRS não é permitido a disposição “in natura”, o que se pode entender como proibição a disposição em corpos hídricos, aterros sanitários e industriais, dentre outros, para resíduos conforme estabelecido na PNRS a exceção que, no Art 47, § 2º “Assegurada a devida impermeabilização,

as bacias de decantação de resíduos ou rejeitos industriais ou de mineração, devidamente licenciadas pelo órgão competente do Sisnama, não são consideradas corpos hídricos para efeitos do disposto no inciso I do caput”.

Adicionalmente, é imprescindível um monitoramento rigoroso da gestão dos contaminantes dos rejeitos no meio ambiente durante a disposição, a fim de evitar a contaminação do solo e de águas subterrâneas.

#### 4.5.2 Para os Efluentes Industriais

- *Aplicação como combustível na geração de energia/ Reutilização dos solventes em laboratório*

Em relação aos efluentes E1, E2 e E3, os mesmos necessitariam ser submetidos aos seguintes tratamentos, considerando a reutilização como alternativa, de acordo com o Art. 7º, inciso II da PNRS:

Para E1: filtração a vácuo para remoção de sólidos e purificação através de destilação fracionada (para revalidação do solvente);

Para E2: filtração a vácuo para remoção de sólidos e purificação/separação dos solventes por destilação do tipo fracionada, com abaixamento do ponto de fusão;

Para E3: purificação para remoção de impurezas e pigmentos sendo uma das técnicas a adsorção com compostos contendo carvão ativado, e filtração a vácuo para remoção dos sólidos.

A reutilização de E4 não seria viável sendo pouca a demanda deste efluente, porque dispensaria alto custo para tratamento, necessitando de uma filtração por membrana ou ultrafiltração, por exemplo, para separar eficientemente a água dos agentes flocculantes dissolvidos, o que também demanda tempo de operação considerável e custos adicionais. Neste caso, a alternativa seria a disposição ambientalmente adequada conforme PNRS.

A reutilização de E5 é importante na adoção de um padrão sustentável de produção e consumo de bens e serviços, minimizando impactos ambientais através da tecnologia limpa, estando de acordo com os objetivos da PNRS (Art. 7º, incisos III e IV). Após a reutilização seria possível tratá-lo por filtração e depois por processos

anaeróbios antes do lançamento em corpos hídricos, considerando concentrações reduzidas do agente ativante nas produções das argilas tratadas. Para maiores concentrações seria preciso considerar um tratamento biológico terciário.

- *Propostas para disposição final*

Para E1, E2 e E3 (perigosos), não podendo ser destinados a corpos receptores em nenhuma hipótese (Art. 47, inciso I da PNRS), uma alternativa seria adicioná-los em quantidades moderadas em grandes massas de rejeitos sólidos, como incorporação de matéria orgânica para utilização como fonte combustível em coprocessamentos ou em outras tecnologias térmicas para geração de energia elétrica; nestes casos deveriam ser realizados estudos específicos para evitar riscos de acidentes nas indústrias de processamento devido às capacidades de volatilização e combustão dos solventes.

O efluente E4 (não inerte) poderia ser diluído em efluentes contendo agentes do tipo flocculantes ou outros e apresentando quantidade elevada de água, antes de ser destinado a corpos receptores; isto estaria condicionado a vazões restritas de lançamento devido à grande quantidade de agentes flocculantes dissolvidos em E4.

O efluente E5 (não inerte), após reúso, poderá ser destinado a corpos receptores, também respeitando as legislações ambientais (a exemplo da Resolução CONAMA N° 430/2011) para lançamento de efluentes industriais.

# Capítulo 5

## 5.0 CONCLUSÕES

Os lodos úmidos L1, L2, L3 e L4, assim como os efluentes E1, E2 e E3, foram classificados, de acordo com a NBR 10.004:2004, como resíduos perigosos (Classe I) devido à inflamabilidade e/ou pela presença de solventes tóxicos. Os solventes 1 e 2 presentes em alguns dos lodos e efluentes são reativos pela possibilidade de misturas explosivas de alguns gases de sua combustão com o ar, sendo possível tais lodos e efluentes serem adicionalmente classificados como: Classe 3 código H3 (líquido inflamável), e/ou Classe 9 códigos H11 (tóxico), H12 (ecotóxico).

De acordo com os resultados de DRX e IV, todos os lodos preservaram características das argilas de origem após os tratamentos por desidratação (105° C) e calcinação (550 °C), sendo identificados no DRX, por exemplo, hidrato óxido de cálcio e alumínio, clorita de cálcio hidratada, além de silicatos e outros minerais, corroborando a possibilidade de aplicação em materiais para construção.

De acordo com os resultados de BET, observou-se que os lodos não apresentam valores significativos de área superficial que justifiquem sua utilização como adsorventes para aplicação na remoção de poluentes. De maneira similar, segundo os resultados de ponto de carga zero (PCZ), os lodos, caso apresentassem propriedades adsorptivas como elevadas áreas superficiais, poderiam ser aplicados em testes de adsorção considerando haver facilidade de ajuste ao pH do efluente a ser tratado.

Com base nos resultados de TG/DTA indica-se a secagem dos lodos até 400 °C como tratamento térmico mais adequado porque esta temperatura é mais baixa do que a de ignição dos principais solventes inflamáveis e/ou tóxicos presentes (solventes 1, 2 e 3), podendo ser realizada otimização buscando temperaturas menores se o objetivo for para percentuais menores em relação à umidade/quantidade de solventes nesses lodos, no sentido da economia para o transporte e disposição final.

Em relação aos efluentes E1, E2 e E3, os mesmos podem ser aplicados como fonte combustível em coprocessamento ou na geração de energia elétrica por outras tecnologias térmicas, seja no sentido da reutilização dos mesmos, a partir dos processos de purificação por adsorção, filtração e/ou destilação, ou então ser inserido nos ensaios da empresa, como por exemplo: o uso do efluente E1 no Ensaio 1 por 3 ciclos consecutivos em argilas tratadas.

Para o efluente E4 indica-se a não geração e a redução da quantidade dos materiais impactantes ao meio utilizados na geração, como formas de atendimento à PNRS.

Para E5 a alternativa é a reutilização por 1 vez em uma 2ª batelada no Ensaio 6, quando observou-se que a capacidade de expansão (Ensaio 1) da argila tratada foi mantida, e depois de tratamento adequado ser lançado em corpos receptores.

Verificou-se, assim como para os lodos, que as propostas para disposição final dos efluentes somente serão adequadas após pré-tratamento ou tratamento específico, para atender os objetivos e princípios da PNRS, relacionados com desenvolvimento sustentável, fazendo o controle da poluição para proteção da saúde pública e da qualidade ambiental.

## REFERÊNCIAS

- ABETRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos. **Encontro de Empresários e Dirigentes do Setor de Resíduos de Minas Gerais**. Diógenes Del Bel (diretor presidente). 02 out. 2012. Disponível em: <  
<http://www.abetre.org.br/biblioteca/publicacoes/publicacoes-abetre/abetre-encontro-do-setor-de-residuos-de-mg-02-10-2012>>. Acesso em: 10 ago. 2013, 02:28.
- ABETRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos. **Perfil do Setor de Tratamento de Resíduos**. Odilon G. Amado Jr (diretor regional sul). jul. 2011. Disponível em: <  
<http://www2.fiescnet.com.br/web/uploads/recursos/23bbd4203cce8bd89ea1d566c39e9357.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2013, 02:26.
- ABNT NBR 9800. **Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário**. 1987.
- ABNT NBR 10.004 **Resíduos sólidos – Classificação**. 2.ed. 31 maio 2004.
- ABNT NBR 14724. **Informação e Documentação – Trabalhos acadêmicos – Apresentação**. 3.ed. 17 mar. 2011.
- AG SOLVE MONITORAMENTO AMBIENTAL. **Como e porque medir a Condutividade Elétrica com sondas multiparâmetros?** Por: VILLAS, M.; BANDERALI, M. 26 fev. 2013. Disponível em: <<http://www.agsolve.com.br/dicas-e-solucoes/como-e-porque-medir-a-condutividade-eletrica-com-sondas-multiparametros>> Acesso em: 29 mar. 2015.
- ALATRISTA, G. A. V. **Preparação e Estabilização de uma Suspensão Cerâmica de Porcelana de Ossos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- ALBARNAZ, L. D.; DANI, N.; FORMOSO, M. L. L.; MEXIAS, A.; LISBOA, N. A. A jazida de bentonita de Bañado de Medina, Melo, Uruguai. Geologia, mineralogia e utilização tecnológica. **Pesquisas em Geociências**, v. 36, n. 3, p. 263–281, set. dez. 2009. ISSN 1518-2398.
- AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; LIRA, H. de L.; FRANÇA, K. B.; FERREIRA, H. C. Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 583–593, 2004.
- ANDRADE, R. C. de. **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, 2014.
- ANDREJKOVIČOVÁ, S.; JANOTKA, I.; KOMADEL, P. Evaluation of geotechnical properties of bentonite from Lieskovec deposit, Slovakia. **Appl. Clay Sci.**, v. 38, p. 297–303, 2008.

ANDREJKOVIČOVÁ, S.; ROCHA, F.; JANOTKA, I.; KOMADEL, P. An investigation into the use of blends of two bentonites for geosynthetic clay liners. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 26, p. 436–445, 2008.

ANIRUDHAN, T. S.; SREEKUMARI, S. S. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons, **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 12, p. 1989–1998, 2011.

APHA–AWWA–WEF 1992. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18th ed. Washington D.C.: American Public Health Association.

ASTM D2624. **Standard Test Methods for Electrical Conductivity of Aviation and Distillate Fuels**. 2002.

AVELINO, M. C. **Vermiculitas Organofuncionalizadas como Adsorventes e Sistemas de Liberação de Fármacos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

BARAÚNA, O. S. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas ácido ativadas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, p. 114–131, 2008.

BRENTANO, D. M. **Desenvolvimento e Aplicação do Teste de Toxicidade Crônica com *Daphnia magna*: Avaliação de Efluentes Tratados de um Aterro Sanitário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária Ambiental, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

BERNARDO, E. et al. Sintered sanidine glass-ceramics from industrial wastes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3335–3341, 2006.

BERNSTEIN, A. G. et al. Inertization of hazardous dredging spoils. **Waste Management**, v. 22, p. 865–869, 2002.

BERTAGNOLLI, C.; ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. G. C. Tratamentos e caracterização da argila bentonita bofe para remoção de contaminantes de efluentes. In: **26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, RS, set. 2011.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. da. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 73–79, 2011.



BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS**. Lei N° 12.305, de 2 de agosto de 2010.

BRIDGWATER, A. V. The Technical and Economic Feasibility of Biomass Gasification for Power Generation. **Fuel**, v. 74, n. 5, p. 631–653. 1995.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309–319, fev. 1938.

BÜCKER, F. **Biodeterioração de Misturas de Diesel e Biodiesel e seu Controle com Biocidas**. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CARDOSO, N. F. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão *in Natura* e Carbonizada como Adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, mar. 2010.

CARNEIRO et al. Adsorção e Dessorção de Tolueno em Argilas Modificadas com Dióxido de Carbono Supercrítico. **Revista Universidade Rural**, Série Ciências Exatas e da Terra, v. 21, n. 2, p. 77–81, 2002.

CARVALHO, C. D.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. Preparação e Caracterização de Argilas Organofílicas do Tipo Bofe. In: **VIII COBEC-IC – Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Uberlândia, MG, 27–30 jul. 2009.

CAVALCANTE, K. L. et al. Avaliação da Qualidade de Efluentes para fins de Reuso na Irrigação no Município de Iguatu–CE. In: **IV WINOTEC – Workshop Internacional de Inovações Tecnológicas na Irrigação. INOVAGRI – International Meeting**, Fortaleza, CE, 28–31 mai. 2012.

**CEMP**. Comissão de Estudos de Matérias-Primas. ABIFA – Associação Brasileira de Fundição, 2003.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Águas Superficiais**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/34-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-das-%C3%81guas#condutividade>>. Acesso em: 08 mar. 2015, 20:44.

CHAGAS, N. V. et al. Clay and charcoal composites: characterisation and application of factorial design analysis for dye adsorption. **Chemical Papers**. v. 68, n. 4, p. 553–563, 2014.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Argilas Especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Quím. Nova**, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.

COLOMBO, P. et al. Inertization and reuse of waste materials by vitrification. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. v. 7, p. 225–239, 2003.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). **Resoluções do Conama: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012**. / Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA, 2012.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 313 de 29 de outubro de 2002**. Ministério do Meio Ambiente – MMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31302.html>>. Acesso em: 18 ago. 2013, 10:15.

CPTECH – Centro de Pesquisas Tecnológicas. **Metodologias de Ensaio**, 2012.

DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. de. A. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, out. nov. dez. 2002.

FARIAS, G. M. G. **Processo de Organofilização de Argila para Uso na Produção de Nanocompósitos**. Dissertação (Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia Industrial) – Faculdade de Tecnologia SENAI-CIMATEC. Salvador, 2011. 106f.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; MACEDO, J. S.; GIMENEZ, I. F.; BARRETO, L. S. Ecomateriais: Desenvolvimento e Aplicação de Materiais Porosos Funcionais para Proteção Ambiental. **Quím. Nova**, v. 30, n. 2, p. 464–467, 2007.

FÉRIS, L. A. et al. Advances in the adsorptive particulate flotation process. **Int. J. Miner. Process**, v. 74, p. 101–106, 2004.

FREIRE et al. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais contendo Espécies Organocloradas. **Quím. Nova**, v. 23, n. 4, 2000.

FRITZEN, M. B. et al. Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, p. 465–471, 2006.

GABALLAH, L.; KILBERTUS, G. Recovery of metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, p. 241–286, 1998.

GAJO, A.; LORET, B. (2007). **The mechanics of active clays circulated by salts, acids and bases**. Comprehensive version. Relatório a ser disponibilizado em: <<http://www.unitn.it/ricerca/pubblicazioni.htm>> mantido pela Universidade de Trento,

Itália. Disponível em:<[http://eprints.biblio.unitn.it/1364/1/clay\\_elec\\_pH\\_report.pdf](http://eprints.biblio.unitn.it/1364/1/clay_elec_pH_report.pdf)>. Acesso em: 23 out. 2013, 23:28.

GRUN, E. **Caracterização de Argilas Provenientes de Canelinha/SC e Estudo de Formulações de Massas Cerâmicas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina–UDESC. Joinville, SC, 2007.

GUERRA, S. R. **Síntese, Caracterização e Desempenho de Argilas Pilarizadas com Zircônio na Alquilação de Benzeno com Olefinas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006. 150 p.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006.

HACKBARTH, F. V. et al. Benzene, toluene and *o*-xylene (BTX) removal from aqueous solutions through adsorptive processes. **Adsorption**, v. 20, p. 577–590, 2014. DOI 10.1007/s10450-014-9602-3

HAJJAJI, W. et al. Natural Portuguese clayey materials and derived TiO<sub>2</sub>-containing composites used for decolouring methylene blue (MB) and orange II (OII) solutions. Research paper. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 91–98, 2013.

**International Centre for Diffraction Data**. c2013. 00-029-1498 Montmorillonite-15A.

ISCHIA, et al. Clay–sewage sludge co-pyrolysis. ATG–MS and Py–GC study on potential advantages afforded by the presence of clay in the pyrolysis of wastewater sewage sludge. **Waste Management**, n. 31, p. 71–77, 2011.

ITAMBÉ. **Cia de Cimento Itambé**. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ. Disponível em:<[http://www.cimentoitambe.com.br/wp-content/themes/itambe/assets/pdf/inf\\_segur.pdf](http://www.cimentoitambe.com.br/wp-content/themes/itambe/assets/pdf/inf_segur.pdf)>. Acesso em: 08 mar. 2015, 21:18.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report). **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal Biosorption – An Alternative Treatment Option for Heavy Metal Bearing Wastewaters: A Review. **Bioresource Technology**, v. 53, p. 195–206, 1995. Impresso na Grã-Bretanha 0960-8524(95)00072-0.

KLOPROGGE, J. T.; FRY, R.; FROST, R. L. An Infrared Emission Spectroscopic Study of the Thermal Transformation Mechanisms in Al<sub>13</sub>-Pillared Clay Catalysts with and without Tetrahedral Substitutions. **Journal of Catalysis**, v. 184, p. 157–171, 1999.

KOSMULSKY, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, p. 439–448, 2009.

KRUSE, A. Hydrothermal biomass gasification. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 391–399, 2009.

LEITE, J. G. **Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Patrimônio**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, jul. 2008.

LEÓN, A. B. T. **Modificação Estrutural de Bentonitas Nacionais: Caracterização e Estudos de Adsorção**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

LIMA, J. D. **Gestão de resíduos sólidos urbanos no Brasil**. Descr. Fís.: 267p.:il.-. Assuntos: Engenharia sanitária. Nº de chamada: 628 L732g. Biblioteca Setorial do CCEN. UFPB. 2001. Consultado em: 05/06/2012 às 21:26.

LIMA, R. G. C.; FERREIRA, O. M. **Resíduos Industriais – Métodos de Tratamento e Análise de Custos**. Goiânia, GO, dez. 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quím. Nova**, São Paulo. v. 32, n. 6, 2009.

LOPES, T. J. **Desenvolvimento de Estratégias para Aperfeiçoar a Utilização de Argilas Adsorventes em Processos Industriais**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

LORA, E. E. S. et al. Capítulo 6 Gaseificação e Pirólise para a Conversão da Biomassa em Eletricidade e Biobombustíveis. In: LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis – Volume I**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência. 2012.

LUCAS, D.; BENATTI, C. T. Utilização de Resíduos Industriais para a Produção de Artefatos Cimentícios e Argilosos Empregados na Construção Civil. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**. v. 1, n. 3, p. 405–418, set. dez. 2008. ISSN 1981-9951

LUZ et al. CETEM. Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras. CT2003-115-00 Comunicação Técnica elaborada para o CETEM. Livro: **Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo**, 2003. Cap. 2, p. 22–45. Rio de Janeiro, jan. 2004.

MARIANO, A. P.; SILVA, A. J. da.; OLIVEIRA, V. J. A. de.; ANGELIS, D. F. de. Avaliação da dispersão de efluente líquido de refinaria de petróleo. **Eng Sanit Ambient.**, v. 15, n. 3, p. 251–256, jul. set. 2010.

MARQUES, S. G. **Metodologia Geofísica para Contaminação por Hidrocarbonetos – Estudo de Caso em Posto de Combustíveis**. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

MELO et al. Avaliação de Desempenho de um Reator de Pirólise no Tratamento de uma Amostra Simulada de Resíduos Sólidos de Serviços de Saúde. In: IX SEMINÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 9., Palmas, TO, out/2008. **Anais...**, p. 9, 2008.

MERINO, I.; ARÉVALO, L. F.; ROMERO, F. Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with different additives. **Waste Management**. v. 27, p. 1829–1844, 2007.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos>>. Acesso em: 10 ago. 2014, 11:57.

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

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

MORAIS, C. C. et al. Thermal Characterization of Modified Phyllosilicates with Aromatic Heterocyclic Amines. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 767–770, 2007.

NASCIMENTO, J. C. F. **Comportamento mecânico de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

NÓBREGA, K. C.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. de. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 6.2, p. 84–90, 2011. ISSN 1809-8797

NOVI, J. C. **Avaliação legal, ambiental e econômico-financeira da implantação de sistema próprio de tratamento de resíduos de serviços de saúde no HC-FMRP-USP para geração de energia**. Dissertação (Mestrado em Administração de Organizações) – Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.

ODOM, I. E. Smectite clay minerals: properties and uses, In: **Phil. Trans. R. Soc. Lond.** v. 311, p. 391–400, 1984.

OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. **Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental**. Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011. ISSN 0103-7374. ISBN 978-85-61121-73-0

OLIVEIRA, E. M. **Impacto Ambiental na Exploração de Pedreiras Contribuição para uma Prática Sustentável**. Dissertação (Mestrado do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto). Porto, Portugal, mai. 2006.

OLIVEIRA, V. de M. **Estudo da Porosidade de Pelotas de Minério de Ferro para Altos-Fornos através de Adsorção Física**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, jul. 2010.

PAIXÃO, J. F. da. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais**. Relatório de Pesquisa. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – Ipea, Brasília, 2012.

PAULA, A. J. A. de. et al. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 92, 2011.

PEREIRA, E. A.; SILVA, K. A. da.; SOUZA, H. A. de. Tratamento dos Resíduos Sólidos de Serviços de Saúde através de Micro-ondas. In: **III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**. IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, Goiânia, GO, 19–22 nov. 2012.

PEREIRA, P. M.; LEMOS, V. P.; RODRIGUES, E.; FAIAL, K. C. F. Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e uréia. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, p. 170–180, 2013.

PEREIRA, K. R. de O. **Estudo, em Escala de Laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. 139 p.

PEREIRA, K. R. de O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.2, p. 01–08, 2007.

PHILLIPS, J.; MONDAL, M. K. Determining the sustainability of options for municipal solid waste disposal in Varanasi, India. **Sustainable Cities and Society**, v. 10, p. 11–21, 2014.

PISCIELLA, P. et al. Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. **Waste Management**, v. 21, p. 1–9, 2001.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004.

**RESOLUÇÃO ANP N° 7/2008**, de 19 de março de 2008 – DOU 20.3.2008.

ROSSETTO, E. et al. Caracterização de Argilas Bentonitas e Diatomitas e sua Aplicação como Adsorventes. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2064–2067, 2009.

RUBIO, J.; TESSELE, F. **Tratamento de Minérios**. Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; Monte, M. B.; Almeida, S. L. (Editores). Cap.6 – Processos para o Tratamento de Efluentes na Mineração, 3.ed. CETEM-CNPq-MCT, p. 637–697, 2002.

SALEM, S.; SALEM, A.; BABAEI, A. A. Preparation and characterization of nano porous bentonite for regeneration of semi-treated waste engine oil: Applied aspects for enhanced recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 368–376, 2015.

SANTOS, A. C. V dos.; MASINI, J. C. Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 37, p. 167–174, 2007.

SANTOS, A. D. **Estudo das possibilidades de reciclagem dos resíduos de tratamento de esgoto da Região Metropolitana de São Paulo** Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SANTOS, C. P. F. dos.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 178-182, out/nov/dez. 2002.

SANTOS, D. M. dos. **Contribuição ao Desenvolvimento de Processos Químicos Incentivados por Microondas para Pré-descarte do Resíduo Sólido de Tratamentos por Lodo Ativado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2007.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas: Fundamentos**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blucher, v. 1, 1989.

SANTOS, P. T. A.; ARAÚJO, P. M. A. G.; SANTOS, P. T. A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese, Silanização e Caracterização do Espinélio  $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ . In: **COLAOB – Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**, Natal, RN, 22–25 ago. 2012.

SCHIAVOLIN, M. **Processos de Tratamento de Efluentes Aquosos: da Compilação de Técnicas Existentes a Estudos de Casos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, set. 2001.

SCHMIDT, W. Capítulo 1 Dielétricos e suas propriedades elétricas. In: SCHMIDT, W. **Materiais Elétricos – Volume 2 Isolantes e Magnéticos**. 3. ed. revista e ampliada. Edgard Blucher. 2010. p.176. ISBN 9788521205210

SCHNEIDERS, D. et al. Caracterização de Lodos de Efluentes Têxteis com Diferentes Graus de Umidade Visando sua Utilização como Biomassa Combustível na Geração de Energia. In: **26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Porto Alegre, set. 2011.

SCHWANKE, A. J. et al. Avaliação de Diferentes Materiais Adsorventes Aplicados à Remoção de Fenol Acompanhado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. **PERSPECTIVA, Erechim**. v. 35, n. 131, p. 17–26, set. 2011.

SILVA, J. S. da. **Estudo do Reaproveitamento dos Resíduos Sólidos Industriais na Região Metropolitana de João Pessoa (Bayeux, Cabedelo, João Pessoa e Santa Rita) - PB**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2004.

SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. de. **Manual de análises físico-químicas de águas de abastecimento e residuárias**. Campina Grande, PB: O autor, 2001.

SILVA JÚNIOR, U. G.; DANTAS, H. V.; LIMA, M. B. Adsorção de Metais em Água de Produção através de um Argilomineral. **II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**. João Pessoa, PB, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 506p.

SIMIÃO, J. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais em uma Empresa de Usinagem sobre o enfoque da Produção mais Limpa**. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SPINOSA, L. Technological Characterization of Sewage Sludge. **Waste Management & Research**, n. 3, p. 389–398, 1985.

STRAGLIOTTO, F. M. et al. Caracterização e Avaliação de Adsorventes para Captura de CO<sub>2</sub> de Gases de Queima. **VIII COBEC-IC – Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, Uberlândia, MG, 27–30 jul. 2009.

TARLEY, C. R. T., ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes Naturais: Potencialidades e Aplicações da Esponja Natural (*Luffa Cylindrica*) na Remoção de Chumbo em Efluentes de Laboratório. **Revista Analytica**, n. 04, maio 2003.

TAYLOR-LANGE, S. C.; LAMON, E. L.; RIDING, K. A.; JUENGER, M. C. G. Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 84–93, 2015.

TELLES, D. D.; COSTA, R. H. P. G. (Coord.) **Reúso da Água: conceitos, teorias e práticas**. FAT – Fundação de Apoio à Tecnologia. 2.ed. São Paulo: Blucher, 2010.



TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de Águas por BTXs e Processos Utilizados na Remediação de Sítios Contaminados. **Quím. Nova**, v. 27, n. 3, p. 441–446, 2004.

TOCCHETTO, M. R. L. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais**. Disciplina do Curso de Espec. em Trat. e Disp. Final de Resíduos Sólidos e Líquidos – Universidade Federal de Goiás, nov. dez. 2012.

TYAGI, V. K.; LO, S. Microwave irradiation: A sustainable way for sludge treatment and resource recovery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 288–305, 2013.

VERAS, L. R. V.; POVINELLI, J. A vermicompostagem do lodo de lagoas de tratamento de efluentes industriais consorciada com composto de lixo urbano. **Eng. Sanit. Ambient.** [online] v. 9, n. 3, p. 218–224, 2004. ISSN 1413-4152.

WAEKENS, B. E. **Tratamento de Efluentes Industriais mediante a Aplicação de Argila Organofílica e Carvão Ativado Granular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.



ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

# Apêndices

## APÊNDICE A – Etapas de desidratção dos lodos industriais



A Tabela 15 apresenta as etapas de desidratção (secagem em estufa com renovação de ar) a 105 °C durante 3 h, referentes ao lodo L1.

**Tabela 15** – Etapas de desidratção do lodo industrial L1.

L1 Processo: secagem a 105 °C em estufa com renovação de ar		
Aspecto Inicial	Aspecto Final	Tempo de secagem
 <p>Características: massa maleável, muito úmida, odor típico de solvente aromático, cor marrom Massa inicial: 390 g</p>	 <p>Características: massa quebradiça, bem seca, sem odor, cor cinza ou verde clara Massa final: 60,927 g</p>	3 h
<b>Redução de massa</b>	329,073 g (84,38%)	

A Tabela 16 apresenta as etapas de desidratação (secagem em estufa com renovação de ar) a 105 °C durante 3 h, referentes ao lodo L2.

**Tabela 16** – Etapas de desidratação do lodo industrial L2.

Etapas		
Lodo	Quant. inicial e Aspecto	Data da secagem
	390 g Massa maleável, úmida, odor típico de solvente aromático, cor marrom	20/03/2013
<b>Aspecto após 3 h</b>		
	Massa moderadamente seca*	20/03/2013
<b>Aspecto após 24 h</b>		
	Massa quebradiça, muito seca, sem odor, cor cinza ou verde clara	21/03/2013
	<b>Quant. final (seca)</b>	<b>Redução de massa</b>
	54,088 g	335,912 g (86,13%)



\*É possível que após 4–5 h este material esteja totalmente seco.

A Tabela 17 apresenta as etapas de desidratação (secagem em estufa com renovação de ar) a 105 °C durante 3 h, referentes ao lodo L3.

Tabela 17 – Etapas de desidratação do lodo industrial L3.

Etapas		
Lodo	Quant. inicial e Aspecto	Data da secagem
	390 g Massa maleável muito úmida, odor típico de solvente aromático, cor marrom	20/03/2013
<b>Aspecto após 3 h</b>		
	Massa maleável pouco seca, odor típico de solvente aromático, cor marrom tijolo	20/03/2013
<b>Aspecto após 48 h*</b>		
	Massa maleável pouco seca, odor típico de solvente aromático, cor marrom tijolo  <i>(*observou-se este mesmo aspecto com 24 h, por isso a continuação da secagem por +24 h)</i>	22/03/2013
<b>Aspecto após 3 h sob sol (12:30-15:30)</b>		
	Massa maleável, pouco seca, odor típico de solvente aromático, cor marrom claro	25/03/2013

Tabela 17 – Etapas de desidratação do lodo industrial L3 (concl.).

Etapas		
Lodo	Quant. inicial e Aspecto	Data da secagem
<b>Aspecto após +3 h sob sol (13:30-16:30)</b>		
	Massa maleável, pouco seca, odor típico de solvente aromático, cor marrom claro	26/03/2013
	O mesmo observado quando o material foi posto a secar por +3 h: massa maleável, pouco seca, odor típico de solvente aromático, cor marrom claro	27/03/2013
	<b>Quant. final (desidratada parcialmente**)</b>	<b>Redução de massa</b>
	191,614 g	198,386 g (50,87%)

*\*\* Isto significa que a amostra, por suas características, não pode ser desidratada totalmente através das fontes de calor provenientes da estufa (105 °C) e do sol.*

A Tabela 18 apresenta as etapas de desidratação (secagem em estufa com renovação de ar) a 105 °C durante 3 h, referentes ao lodo L4.

Tabela 18 – Etapas de desidratação do lodo industrial L4.

Etapas		
Lodo	Quant. inicial e Aspecto	Data da secagem
	390 g Líquido marrom claro contendo pedaços duros cor cinza	28/03/2013
<b>Aspecto após 3 h</b>		
	Massa quase totalmente seca*, sem odor característico, cor branca/cinza  <i>(*alguns pedaços cor cinza ainda estavam um pouco úmidos, e foram secos após +1 h)</i>	28/03/2013
<b>Aspecto após +1 h</b>		
	Massa bem seca, sem odor, cor branca/cinza	28/03/2013
	<b>Quant. final (seca)</b>	<b>Redução de massa</b>
	90,153 g	299,847 g (76,88%)

A Tabela 19 apresenta as etapas de desidratação, ou seja, a secagem em estufa com renovação de ar, a 105 °C durante 3 h, referentes ao lodo L5.

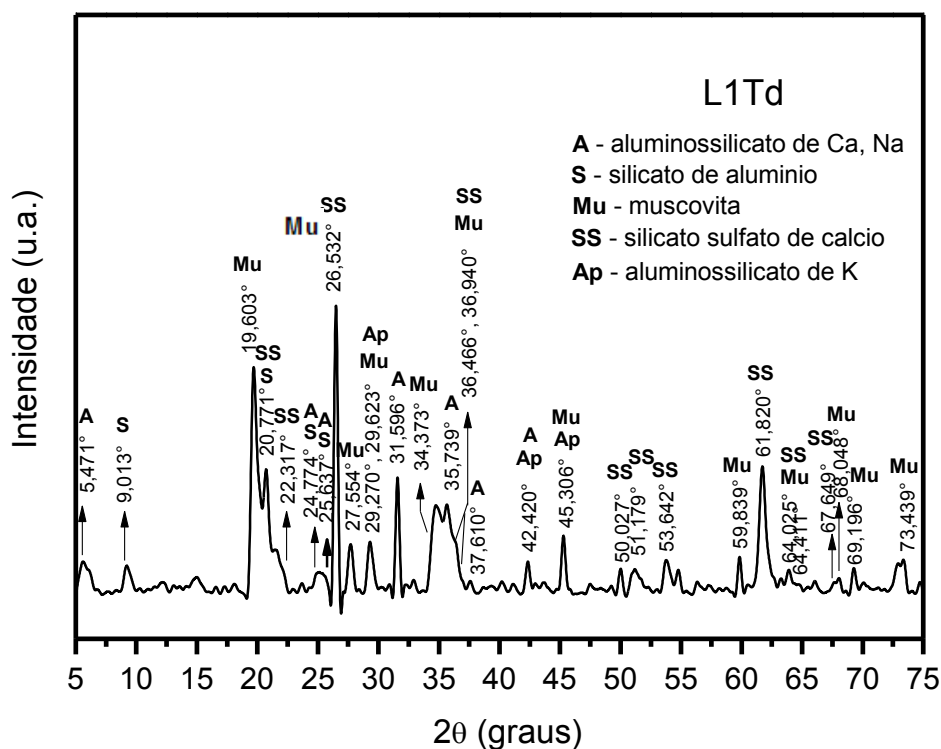
**Tabela 19** – Etapas de desidratação do lodo industrial L5.

<b>Etapas</b>		
<b>Lodo</b>	<b>Quant. inicial e Aspecto</b>	<b>Data da secagem</b>
	390 g Massa sólido/líquida cinza, odor característico de rejeito de minerais de rochas ornamentais	25/03/2013
<b>Aspecto após 3 h</b>		
	Massa bem seca cinza, sem odor	25/03/2013
	<b>Quant. final (seca)</b>	<b>Redução de massa</b>
	209,077 g	180,923 g (46,39%)

## APÊNDICE B – Difratomogramas de raios-X dos lodos industriais desidratados e calcinados

A partir da identificação automática do software X'Pert, sendo configurado com os parâmetros: sem restrições específicas (ex.: “minerais”, “orgânicos”) e padrão multifase, os difratogramas de raios-X relacionados aos lodos desidratados são representados pelas Figuras 30 a 33. Utilizou-se o recurso de *smoothing* do Origin8, software de tratamento de dados.

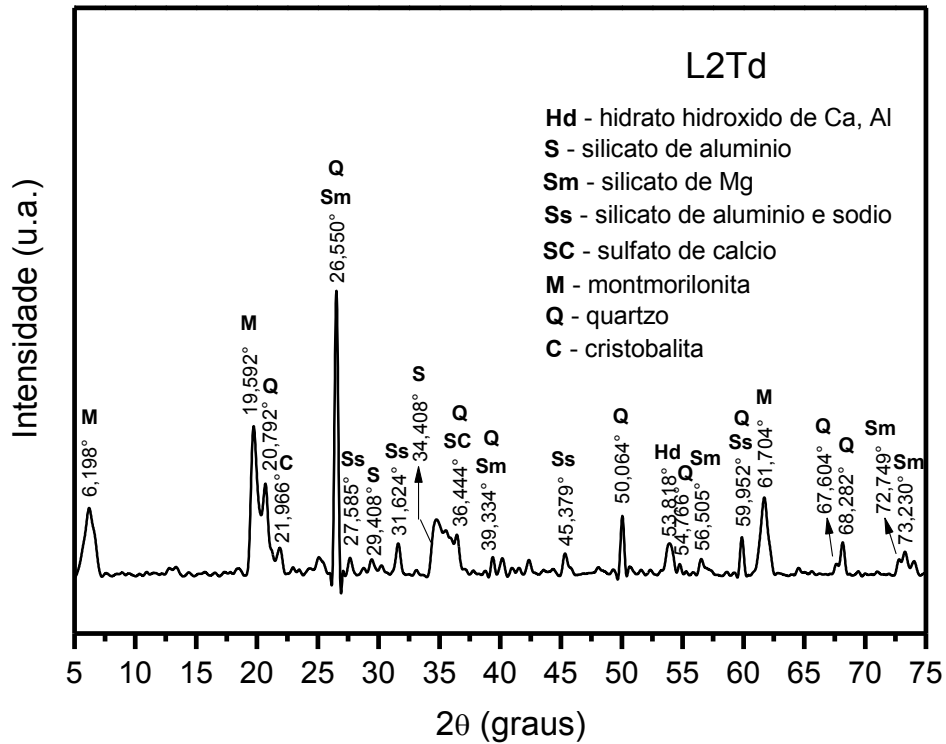
Figura 30 – Difratograma de raios-X do lodo L1Td.



Pela literatura, os picos em 5,471° e 61,820° podem ser atribuídos à fase montmorilonita (ALBARNAZ et al., 2009; 00-029-1498 Montmorillonite-15A), e em 9,013° pode-se atribuir à fase muscovita-ilita (ANDREJKOVIČOVÁ, JANOTKA & KOMADEL, 2008). Comparando ao pico mais intenso de L1Td em 26,532° geralmente atribui-se ao quartzo, pois em torno de 26° este é identificado em argilas.



Figura 31 – Difratoograma de raios-X do lodo L2Td.



De acordo com a literatura, o pico em 6,198° representa a fase montmorilonita (00-029-1498 Montmorillonite-15A) e o pico mais intenso em 26,550° corresponde principalmente à fase mineral quartzo (Q).

Para L4Td, o pico mais intenso foi em 29,336° corresponde à fase mineral calcita (Ca).

Para L5Td, de acordo com a literatura, os picos em 8,851° e 10,515° representaram as fases ilita (AMORIM et al., 2004) e caulinita (ANDREJKOVIČOVÁ, JANOTKA & KOMADEL, 2008), respectivamente. O pico mais intenso em 26,694° corresponde à fase mineral sílica (Si).

Figura 32 – Difratoograma de raios-X do lodo L4Td.

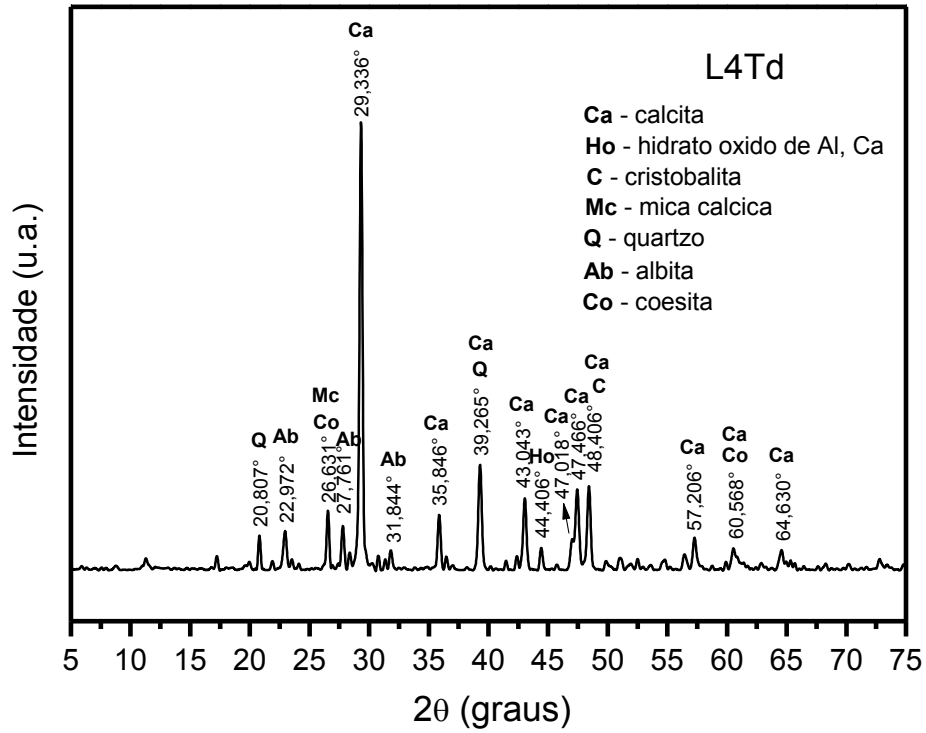
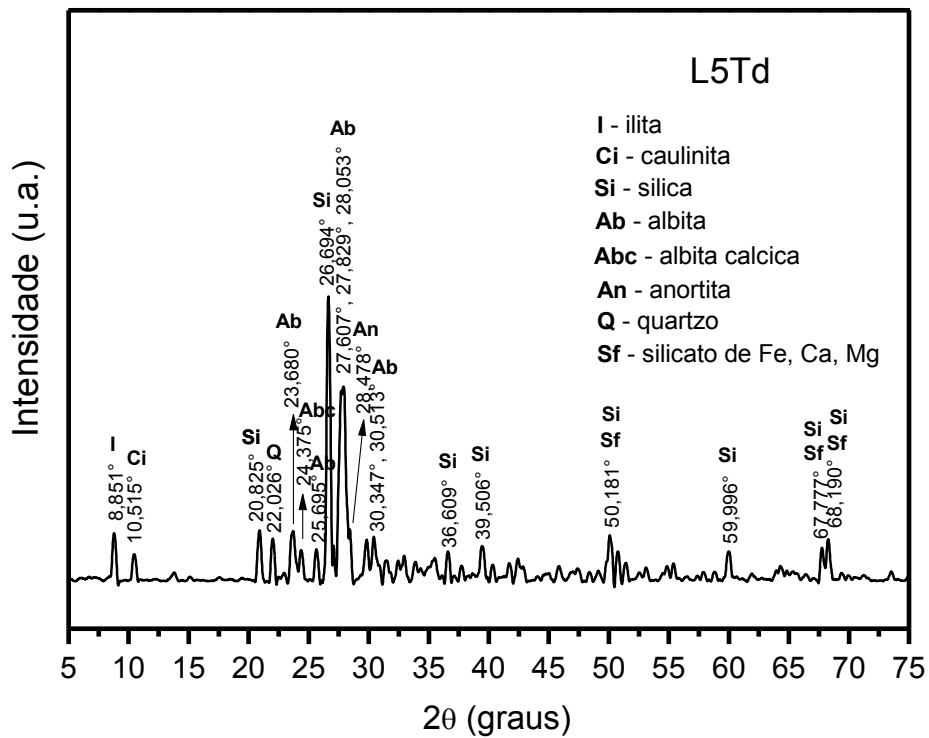


Figura 33 – Difratoograma de raios-X do lodo L5Td.



Os difratogramas de raios-X relacionados aos lodos calcinados são representados pelas Figuras 34 a 38. Também foi utilizado o recurso de *smoothing* do Origin8 para apresentação final destes gráficos.

Para L1Tc, os picos mais intensos em  $19,770^\circ$  e  $26,605^\circ$  são correspondentes as fases minerais montmorilonita (M) e quartzo (Q), respectivamente.

Para L2Tc, o pico mais intenso foi em  $26,671^\circ$ , referente às fases minerais quartzo (Q) e ilita (I).

Para L3Tc, o pico mais intenso foi em  $26,611^\circ$  sendo referente à fase mineral quartzo (Q), novamente.

Contudo, para L4Tc, os picos mais intensos ocorreram em  $29,498^\circ$  juntamente com o pico em  $23,172^\circ$  e os picos de  $36,095$  a  $48,582^\circ$  representam principalmente a fase mineral carbonato de cálcio, ou calcita (CC).

Em relação ao L5Tc, o pico em  $9,001^\circ$  corresponde a fase silicato de alumínio (S), considerando que para argilas naturais ou tratadas um dos picos principais que permitem identificar montmorilonitas geralmente ocorre entre  $5-10^\circ$ .

**Figura 34** – Difratograma de raios-X do lodo L1Tc.

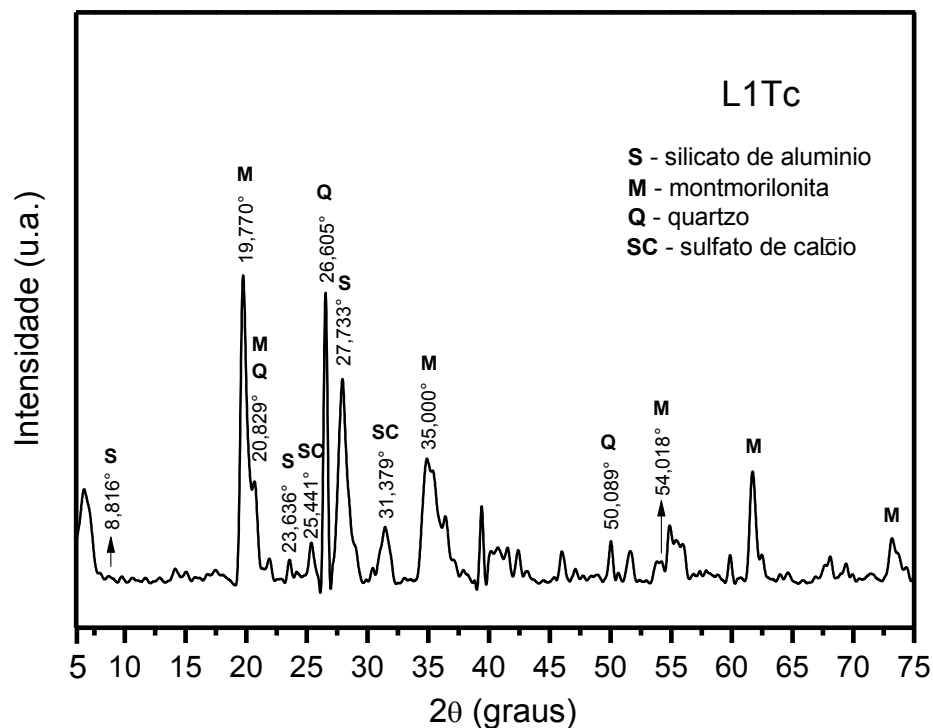


Figura 35 – Difratoograma de raios-X do lodo L2Tc.

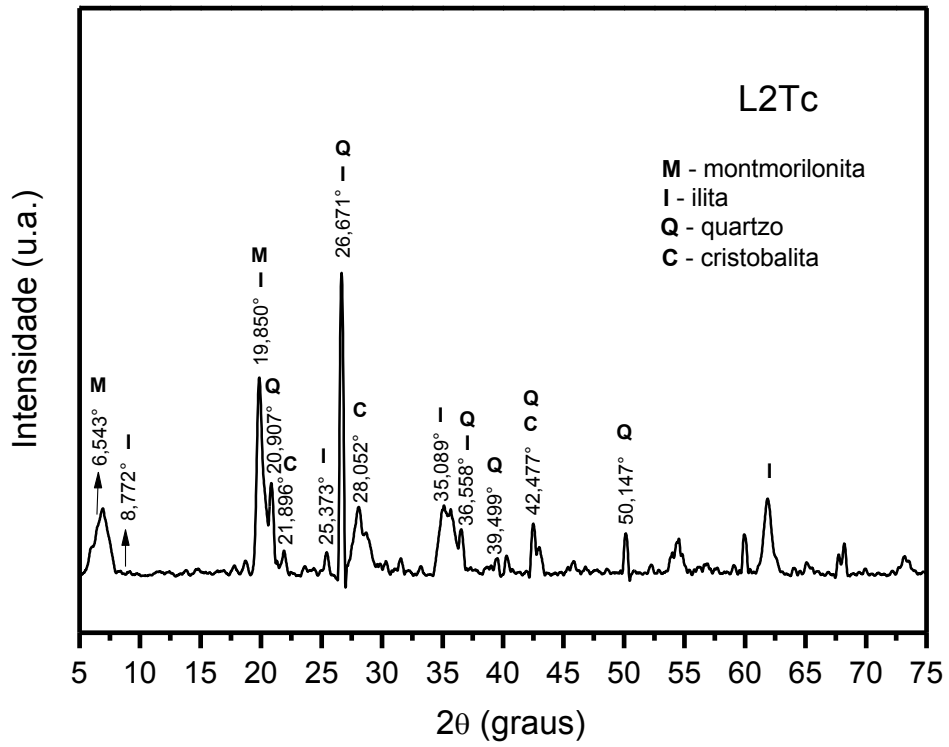


Figura 36 – Difratoograma de raios-X do lodo L3Tc.

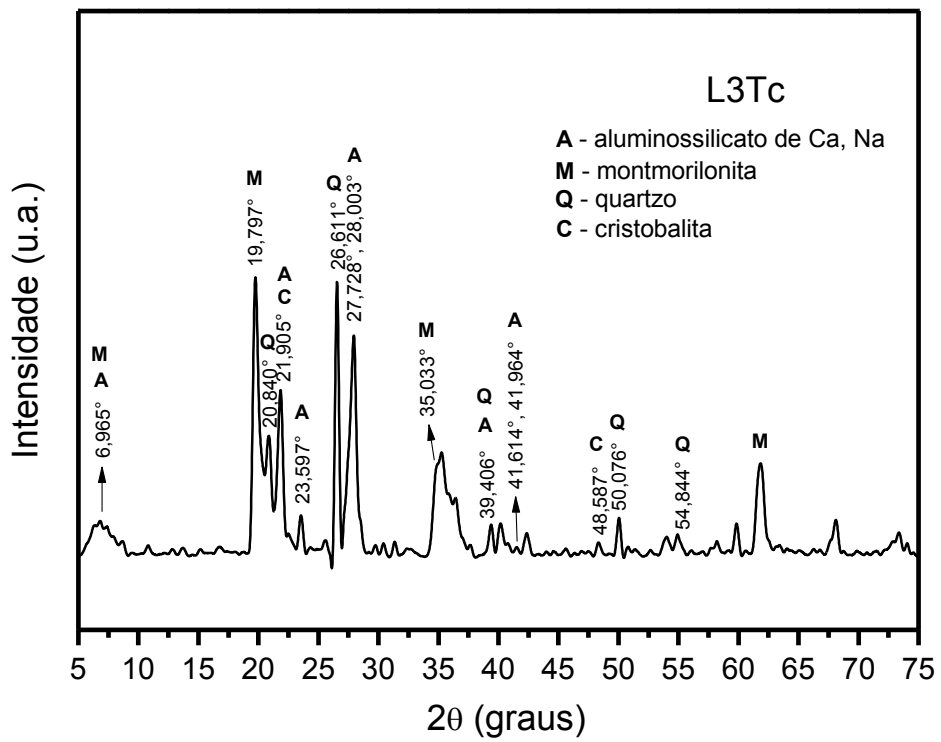


Figura 37 – Difratoograma de raios-X do lodo L4Tc.

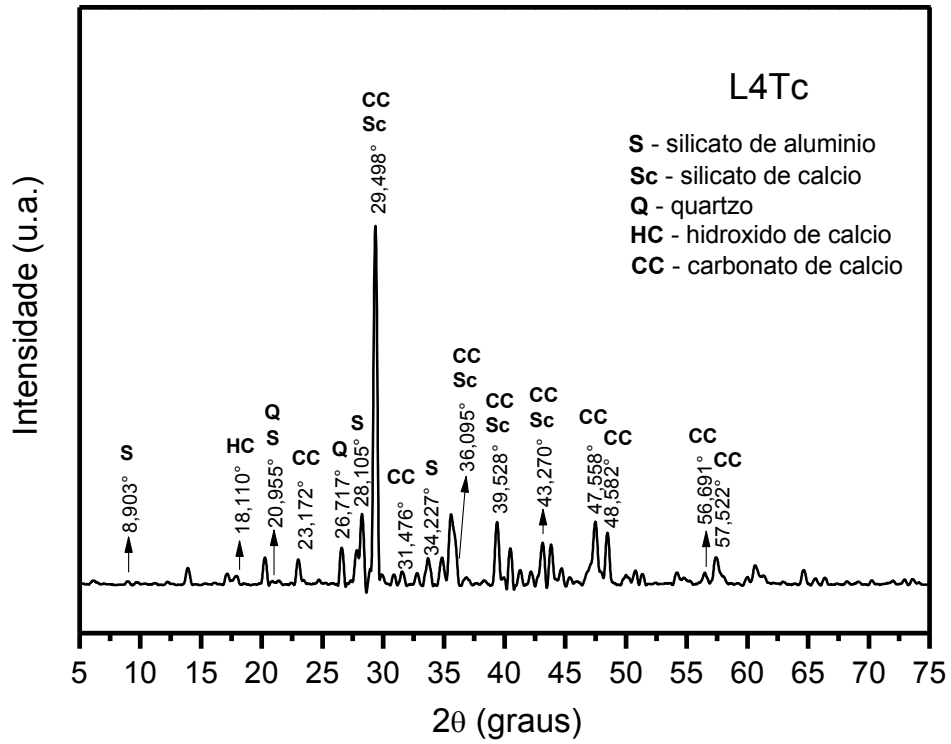
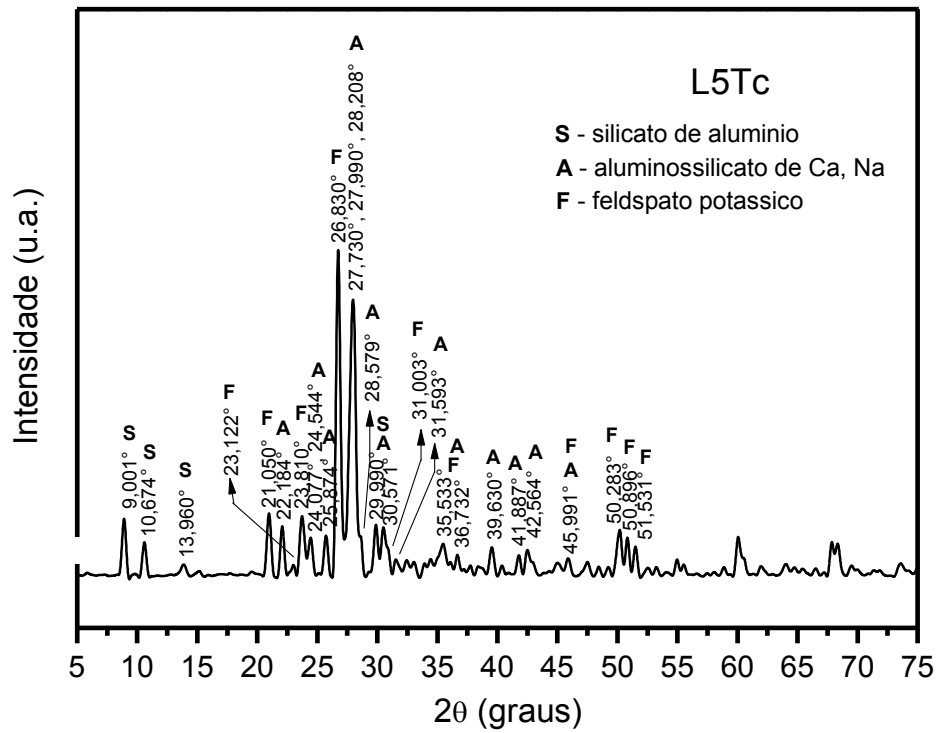


Figura 38 – Difratoograma de raios-X do lodo L5Tc.



**APÊNDICE C** – Tabela-resumo das identificações de bandas de vibração dos espectros de IV para os lodos secos

**Tabela 20** – Resumo das identificações de bandas de vibração dos espectros de IV para os lodos secos.

Lodo seco	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda de referência (cm <sup>-1</sup> )	Vibração de molécula identificada	Característica de:	Referência bibliográfica
L1Td	3626,17 3435,22	3425	estir. O–H (hidroxila)	água/argilas	Amorim et al. (2004)
		3700–3200	def. axial O–H (silanol: Si–OH)	argilas	Santos et al. (2012)
	2924,08 e 2854,65 (L2Td)	2930–2850	–CH <sub>2</sub> –	ag. ativante	Pereira, Rodrigues & Valenzuela-Diaz (2007)
	1475 ±2 (e L2Td)	1480	–CH <sub>3</sub> (def. ang. ass.)	ag. ativante	Pereira, Rodrigues & Valenzuela-Diaz (2007)
	1637,56 e 1641,42 (L2Td)	1635	H <sub>2</sub> O hidratação	água	Amorim et al. (2004)
	1032 ±1 (e L2Td) 520,78 (e L2Td)	1100-1040 525-523	Si–O	argilas	Pereira (2008)
L2Td	3618,46 3452,58 (e L5Td)	3425	estir. O–H (hidroxila)	água/argilas	Amorim et al. (2004)
		3700–3200	def. axial O–H (silanol: Si–OH)	argilas	Santos et al. (2012)
	2357 e 2355,08 (L4Td)	2350	estir. C=O	gases de combustão	Santos et al. (2012)

**Tabela 20** – Resumo das identificações de bandas de vibração dos espectros de IV para os lodos secos (*cont.*).

Lodo seco	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda de referência (cm <sup>-1</sup> )	Vibração de molécula identificada	Característica de:	Referência bibliográfica
L4Td	3464,15	3440	Al <sub>2</sub> OH (hidroxilas vicinais)	argilas	Guerra (2006)
	524,64	3633–3628	estir. O–H	argilas	Pereira (2008)
		526	Si–O	argilas	Guerra (2006)
	2515,18 1480–1400	3700–3200 e L5Td		caulim	Leite (2008)
		2600–2400	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	bicarbonato	Alatrística (2008)
	1480–1400	1480	–CH <sub>3</sub> (def. ang. ass.)	ag. ativante	Carvalho, Bertagnolli & Silva (2009)
		1430	(flexão CH <sub>3</sub> )	ag. ativante	Nóbrega et al. (2011)
		1461	CH <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	ag. ativante	Farias (2011)
		1429	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	amônio	Silverstein, Webster & Kiemle (2007)
		1430	estir. CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	carbonato	Andrejkovičová, Janotka & Komadel (2008)
873,75	880	Al–Fe–OH (folhas octaédricas)	montmorilon.	Andrejkovičová, Janotka & Komadel (2008)	
1022,27	1080	Si–O–Si (estir. siloxanos)	argilas	Moore & Reynolds (1997)	
783	780	AlO <sub>4</sub> (estir. ass.)	argilas	Kloprogge, Fry & Frost (1999)	
L5Td	781,17	780	AlO <sub>4</sub> (estir. ass.)	argilas	Kloprogge, Fry & Frost (1999)
	1008,77	1007	Si–O	argilas	Farias (2011)
	530,42			argilas	Guerra (2006)
	586,36	920–550	R–OH		Amorim et al. (2004)

**Tabela 20** – Resumo das identificações de bandas de vibração dos espectros de IV para os lodos secos (*concl.*).

Lodo seco	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda de referência (cm <sup>-1</sup> )	Vibração de molécula identificada	Característica de:	Referência bibliográfica
L1Tc	não ocorre	3000-2750	estir. CH <sub>2</sub>	ag. ativante	Pereira [...] (2007)
	não ocorre	1643		ag. ativante	Amorim et al. (2004)
L1Tc	1215,15 e L2Tc		Si-O	argilas	Farias (2011)
	918,12		deformação Al-OH	argilas	Santos et al. (2012)
	L1Tc,L2Tc,L3Tc	1635	H <sub>2</sub> O hidratação	água	Amorim et al. (2004)
L2Tc	não ocorre	3000-2750	estir. CH <sub>2</sub>	ag. ativante	Pereira [...] (2007)
	não ocorre	1643			Amorim et al. (2004)
L2Tc	871,82	880	Al-Fe-OH	montmorilon.	Andrejkovičová, Janotka & Komadel (2008)
	e 873,75 (L4Tc)		(folh octaéd)		
L3Tc	não ocorre	3000-2750	estir. CH <sub>2</sub>	ag. ativante	Pereira [...] (2007)
	não ocorre	1643			Amorim et al. (2004)
L3Tc	2357		estir. C=O	gas. combust.	Santos et al. (2012)
	1043,49		estir. Si-O-Si	argilas	Amorim et al. (2004)
L4Tc	2517,10	2600-2400	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	bicarbonato	Alatrística (2008)
	1480-1400	1430	estir. CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	mistura calcita	Andrejkovičová [...] (2008)
	1018,41 (e L5Tc)	1007	Si-O	argilas	Farias (2011)
L5Tc	586,36	920-550	R-OH		Amorim et al. (2004)
	781,17		estir. ass. AlO <sub>4</sub>	argilas	Kloprogge, Fry & Frost (1999)
	530,42		Si-O	argilas	Guerra (2006)
	não ocorre em L1Td, L2Td, L4Td	~630	Al-O	argilas	Pereira (2008)
		545, 472 e 429	Al-O-Si, Si-O, Si-O-Mg e Si-O-Si (flex tetraéd)	argilas	Amorim et al. (2004)
	pouco destacadas	930, 800, 525	camadas octaédricas	argilas	Pereira [...] (2007)