

ARAÍ BAGGIO

**PROPOSTA PARA REMOÇÃO DE FENÓIS E APLICAÇÃO DE  
ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS NO ESTUDO DE SUBPRODUTO  
LÍQUIDO DE INDÚSTRIA PETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador:

Prof.º Dr.º Antonio Salvio Mangrich

Co-orientador:

Prof.ª Dr.ª Iara Messerschmidt

CURITIBA  
2007

## TERMO DE APROVAÇÃO

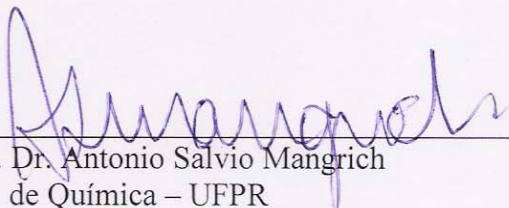
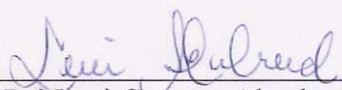
PROPOSTA PARA REMOÇÃO DE FENÓIS E APLICAÇÃO DE ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS NO  
ESTUDO DE SUBPRODUTO LÍQUIDO DE INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

por

**ARAI BAGGIO**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich  
Dep. de Química – UFPR  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade  
Dep. de Química - UFBA  
\_\_\_\_\_  
Profª Drª Leni Campos Akcelrud  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 25 de março de 2007.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ser essencial em minha vida e nele ter encontrado forças para superar os momentos difíceis que passei durante esta caminhada.

Em especial aos meus pais Pedro e Santana, pelo carinho, amor, compreensão e apoio incondicional ao longo de todos esses anos.

Ao meu orientador professor Antonio Salvio Mangrich, pela oportunidade, apoio, atenção, disposição e orientação no decorrer deste trabalho.

À professora Iara Messerschmidt, minha co-orientadora, que esteve sempre presente nos momentos em que precisei de sua ajuda, como também pelo seu estímulo e dedicação durante a realização deste trabalho.

A minha colega e amiga Gilcélia, pelos conselhos, apoio e companherismo.

Ao professor Patricio Peralta-Zamora, sempre pronto a me auxiliar e indicar um caminho.

Aos meus colegas de laboratório Rodrigo, Cristiane, Elisete, Ademar, Tatiane, Júlio, Jeniffer, Rafael, Sílvio, Solange e, em especial, a minha amiga Betânia, sempre solidários e prestativos.

Aos professores Flávio Massimoto e Cláudio Tonegutti.

As professoras Izaura H. Kuwabara e Tânia Braga.

Ao Grupo TECNOTRATER.

Ao projeto Xisto Agrícola (Convênio EMBRAPA-PETROBRAS/SIX) em nome do pesquisador Clênio N. Pillon.

A CAPES e ao CNPq.

E a todos que de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.

## SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO	ii
AGRADECIMENTOS	iii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
LISTA DE ANEXOS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1. O XISTO	4
2.1.1. Origem do Xisto	5
2.1.2. Ocorrência de Xisto	6
2.1.2.1. No mundo	6
2.1.2.2. No Brasil	6
2.1.3. Formação Irati	7
2.2. SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE INDUSTRIALIZAÇÃO DO XISTO	11
2.2.1. Subproduto Líquido do Processo Industrial	11
2.2.2. Subproduto Sólido do Processo Industrial	11
2.3. SORÇÃO	13
2.3.1. Adsorção	14
2.3.2. Quantificação da Sorção	17
2.3.3. Isotermas	19

2.3.3.1.	Isoterma de Langmuir	20
2.3.3.2.	Isoterma de Freundlich	23
2.4.	<b>ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS</b>	24
2.4.1.	Análise de Componentes Principais	24
2.4.2.	Análise de Agrupamento Hierárquico	25
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS</b>	27
3.1.	OBJETIVOS GERAIS	27
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
<b>4.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	28
4.1.	AMOSTRAS	28
4.1.1.	Subproduto Sólido do Processo Industrial - SSPI	28
4.1.2.	Subproduto Líquido do Processo Industrial - SSPI	28
4.2.	ANÁLISES	29
4.2.1.	Componentes Inorgânicos	29
4.2.2.	Componentes Orgânicos	30
4.2.3.	Análises Quimiométricas	30
4.3.	MATERIAIS E REAGENTES	31
4.4.	EQUIPAMENTOS	31
4.5.	DETERMINAÇÃO DE FENOL	32
4.5.1.	Método Colorimétrico com 4-Aminoantipirina	32
4.5.2.	Método Espectrofotométrico na Região do Ultravioleta (UV)	34
4.6.	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	35
4.6.1.	Estudo da Sorção Desenvolvida por SSPI	35
4.6.1.1.	Quantificação da sorção	35
4.6.1.2.	Método de determinação de fenol	35
4.6.1.3.	Tempo de equilíbrio	35
4.6.1.4.	Granulometria do Subproduto Sólido de Processo Industrial	36

4.6.1.5.	Volume de solução, massa de Subproduto Sólido I e pH	36
4.6.1.6.	Coeficiente de distribuição (K)	37
4.6.1.7	Dessorção do Fenol Sorvido em Subproduto Sólido	38
4.6.2.	Estudo da Sorção de Compostos Fenólicos por Subproduto Sólido	38
4.6.2.1	Quantificação da sorção	38
4.6.2.2.	Método de determinação de compostos fenólicos	38
4.6.2.3.	Condições experimentais do sistema de sorção	39
4.6.2.4.	Tempo de equilíbrio	40
4.6.2.5	Coeficiente de distribuição K	40
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>41</b>
5.1.	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	41
5.1.1.	Subproduto Sólido de Processo Industrial - SSPI	41
5.1.2.	Subproduto Líquido de Processo Industrial - SLPI	42
5.2.	ANÁLISES QUÍMIOMÉTRICAS	43
5.3.	ESTUDO DA SORÇÃO DESENVOLVIDA POR SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL - SSPI	52
5.3.1.	Determinação de Fenol em Solução	52
5.3.2.	Tempo de Equilíbrio	54
5.3.3.	Granulometria do Subproduto Sólido de Processo Industrial	55
5.3.4.	Volume de Solução, Massa de Subproduto Sólido e pH	55
5.3.5.	Isotermas	58
5.3.6.	Dessorção do Fenol Sorvido em Subproduto Sólido	62
5.4.	Sorção de Compostos Fenólicos Presentes no Subproduto Líquido por Subproduto sólido de Processo Industrial	64
5.4.1.	Determinação de compostos fenólicos	64
5.4.2.	Condições de Sorção	66
5.4.3.	Isotermas	68
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>72</b>

6.1.	Análises Químicas e Estatísticas	72
6.2.	Sorção Desenvolvida por SSPI	72
6.3.	Sorção de Compostos Fenólicos por SSPI	72
7.	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	74
8.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	75
9.	<b>ANEXOS</b>	80

**LISTA DE TABELAS**

<b>TABELA 1.</b>	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO FÍSICA E DA ADSORÇÃO QUÍMICA.	16
<b>TABELA 2.</b>	COMBINAÇÕES POSSÍVEIS ENTRE OS NÍVEIS DE CADA FATOR UTILIZADO NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> .	37
<b>TABELA 3.</b>	FATORES E VALORES UTILIZADOS PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO SLPI ESTIMADOS POR SORÇÃO DE FENOL DE SOLUÇÕES SINTÉTICAS POR SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL.	39
<b>TABELA 4.</b>	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL - SSPI (ADAPTADO de <sup>a</sup> PIANARO <i>et al.</i> , 2005; <sup>b</sup> ADAPTADO DE MACHADO E MIOTTO, 2006).	42
<b>TABELA 5.</b>	CONCENTRAÇÃO DE FENOIS DETERMINADA POR CADA UM DOS TRÊS MÉTODOS UTILIZADOS PARA A ANÁLISE DE FENOIS EM SOLUÇÕES.	53
<b>TABELA 6.</b>	PERCENTUAIS DE SORÇÃO PARA SISTEMAS PREPARADOS COM FAIXAS GRANULOMÉTRICAS DISTINTAS DE ADSORVENTE.	55
<b>TABELA 7.</b>	NÍVEIS INFERIOR E SUPERIOR SELECIONADOS PARA MASSA DE SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL, VOLUME E pH DA SOLUÇÃO.	56
<b>TABELA 8.</b>	CONCENTRAÇÕES DE FENOL EM SOLUÇÃO ANTES E APÓS O PERÍODO DE SORÇÃO, MASSA DE FENOL SORVIDO POR SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL E PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE FENOIS NOS SISTEMAS PREPARADOS PARA DETERMINAR O COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO.	58
<b>TABELA 9.</b>	CLASSIFICAÇÃO DA ADSORÇÃO CONFORME O COEFICIENTE DE FREUNDLICH (K <sub>F</sub> ), ADAPTADO DE IBAMA 1990.	62
<b>TABELA 10.</b>	PERCENTUAIS DE FENOL EM SOLUÇÃO SORVIDO E DESSORVIDO POR SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL OBTIDOS A PARTIR DOS ESPECTROS DE ABSORBÂNCIAS EM 270 nm.	64



**TABELA 11.** CONCENTRAÇÕES DE COMPOSTOS FENÓLICOS NO SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL ANTES E APÓS O PERÍODO DE SORÇÃO, MASSA DE COMPOSTOS FENÓLICOS SORVIDOS POR SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL SECO E PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NOS SISTEMAS PREPARADOS PARA DETERMINAR O COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO.

68

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b>	PRINCIPAIS FLUXOS DE ELEMENTOS TRAÇO NO SISTEMA SOLO - PLANTA (ADAPTADO DE ALLOWAY, 1993).	2
<b>FIGURA 2.</b>	FOLHELHO PIROBETUMINOSO ENCONTRADO NA FORMAÇÃO IRATI, (TESSARO, 1998).	4
<b>FIGURA 3.</b>	OCORRÊNCIA DA FORMAÇÃO IRATI (ADAPTADO DE TESSARO, 1998).	7
<b>FIGURA 4.</b>	DISTRIBUIÇÃO DAS CAMADAS DA FORMAÇÃO IRATI (SIX, 2006).	8
<b>FIGURA 5.</b>	PROCESSO PETROSIX (SIX, 2006).	10
<b>FIGURA 6.</b>	DEPOSIÇÃO DE SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL (SSPI) PROVENIENTE DO PROCESSO PETROSIX (SIX, 2006).	12
<b>FIGURA 7.</b>	ISOTERMA DE SORÇÃO - RELAÇÃO ENTRE A MASSA SORVIDA POR UNIDADE DE MASSA DE SÓLIDOS SECOS ( $C_s$ ) E A CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO NA SOLUÇÃO ( $C_e$ ), APÓS O EQUILÍBRIO E A TEMPERATURA CONSTANTE.	18
<b>FIGURA 8.</b>	CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ACORDO COM SUA INCLINAÇÃO INICIAL (ADAPTADO DE MCBRIDE, 1994).	19
<b>FIGURA 9.</b>	FORMA LINEARIZADA PARA A EQUAÇÃO DE LANGMUIR.	22
<b>FIGURA 10.</b>	FORMA LINEARIZADA PARA A EQUAÇÃO DE FREUNDLICH.	23
<b>FIGURA 11.</b>	REAÇÃO DE OXIDAÇÃO/REDUÇÃO DE FENOL E FERRICIANETO NA PRESENÇA DE 1 - FENIL - 2,3 - DIMETIL - 4 - AMINOPIRAZOLONA.	33
<b>FIGURA 12.</b>	DENDOGRAMA DO AGRUPAMENTO DAS 18 AMOSTRAS POR DISTÂNCIA AO K-VIZINHO MAIS PRÓXIMO, UTILIZANDO AS CONCENTRAÇÕES AUTOESCALADAS DAS 22 VARIÁVEIS PARA CARACTERIZAR CADA AMOSTRA.	44
<b>FIGURA 13.</b>	CONCENTRAÇÕES AUTOESCALADAS DAS 22 VARIÁVEIS ANALISADAS PARA AS 4 AMOSTRAS DO MÊS DE ABRIL.	45

<b>FIGURA 14.</b>	GRÁFICO DOS SCORES E LOADINGS DA CP2 VS CP1 DE 17 AMOSTRAS DE SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL UTILIZANDO 22 VARIÁVEIS PARA CARACTERIZAR CADA AMOSTRA.	46
<b>FIGURA 15.</b>	GRÁFICO DOS SCORES E LOADINGS DA CP4 VS CP3 DE 17 AMOSTRAS DE SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL UTILIZANDO 22 VARIÁVEIS PARA CARACTERIZAR CADA AMOSTRA.	48
<b>FIGURA 16.</b>	VARIÂNCIA CAPTURADA PELAS 4 PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS REFERENTE AS 23 VARIÁVEIS CONSIDERADAS.	49
<b>FIGURA 17.</b>	DENDOGRAMA DE AGRUPAMENTO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA 22 VARIÁVEIS POR DISTÂNCIA AO K-VIZINHO MAIS PRÓXIMO.	51
<b>FIGURA 18.</b>	ESPECTROS DE ABSORÇÃO UTILIZADOS PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA DE PADRÕES DE FENOL DE 1,00 mg L <sup>-1</sup> À 5,00 mg L <sup>-1</sup> CONFORME DESCRITO NO ITEM 4.51.	52
<b>FIGURA 19.</b>	ESPECTROS DE ABSORÇÃO UTILIZADOS PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA DE FENOL DE 9,7 mg L <sup>-1</sup> À 58,2 mg L <sup>-1</sup> CONFORME DESCRITO NO ITEM 4.5.2.	53
<b>FIGURA 20.</b>	CONCENTRAÇÃO DE FENOL NA FASE LÍQUIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO COM SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL	54
<b>FIGURA 21.</b>	INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL DESCRITO NO ITEM 4.6.1.5 APLICADO AOS RESULTADOS OBTIDOS PARA OS 08 ENSAIOS DE SORÇÃO UTILIZANDO SOLUÇÕES DE 50,00 mg L <sup>-1</sup> DE FENOL.	56
<b>FIGURA 22.</b>	ISOTERMA - MASSA DE FENOL SORVIDA POR UNIDADE DE MASSA DE SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL SECO VS A CONCENTRAÇÃO DO FENOL NA SOLUÇÃO APÓS O EQUILÍBRIO DO SISTEMA DE SORÇÃO.	59
<b>FIGURA 23.</b>	ISOTERMA DE LANGMUIR LINEARIZADA PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS.	60
<b>FIGURA 24.</b>	ISOTERMA DE FREUNDLICH LINEARIZADA PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS.	61

- FIGURA 25.** ESPECTROS DE ABSORBÂNCIAS REGISTRADOS PARA AMOSTRAS NO INSTANTE INICIAL (PRETO), APÓS CONTATO COM SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL (AZUL) E APÓS DESSORÇÃO (VERMELHO). 63
- FIGURA 26.** ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA REGISTRADO PARA UMA AMOSTRA DE SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL BIDEUTILADO E DILUÍDO 200 VEZES. 65
- FIGURA 27.** ESPECTROS DE ABSORBÂNCIAS REGISTRADOS PARA TRÊS AMOSTRAS CONTENDO EM 100,00 ± 0,08 mL DE SOLUÇÃO 0,25 ± 0,01 mL, 0,50 ± 0,01 mL E 1,00 ± 0,01 mL DE SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL, RESPECTIVAMENTE. 60
- FIGURA 28.** CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NO SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO COM SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL. 67
- FIGURA 29.** ISOTERMA - MASSA DE COMPOSTOS FENÓLICOS SORVIDA POR UNIDADE DE MASSA DE SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL SECO VS A CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NO SLPI APÓS O EQUILÍBRIO. 69
- FIGURA 30.** ISOTERMA DE LANGMUIR LINEARIZADA PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS. 70
- FIGURA 31.** ISOTERMA DE FREUNDLICH LINEARIZADA PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS. 71

## LISTA DE SÍMBOLOS

AAH	Análise de Agrupamento Hierárquico
ACP	Análise de Componentes Principais
$A_{eq}$	Percentagem de extração (%)
AH	Análise Hierárquica
$C_0$	Concentração inicial de sorbato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_e$	Concentração de sorbato em equilíbrio na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_f$	Concentração final de sorbato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CP	Componente Principal
$C_s$	Massa de sorbato ( $\mu\text{g}$ ) por unidade de massa seca de sorbente (g)
K	Coefficiente de distribuição do soluto entre as fases sólida e líquida
$K_d$	Coefficiente de distribuição do soluto entre as fases sólida e líquida linear
$K_F$	Constante de Freundlich
$K_L$	Constante de Langmuir
$m_{sor}$	Massa de sorvente (g)
$1/n$	Parâmetro da equação de Freundlich que se relaciona com a distribuição dos sítios ativos.
Q	Parâmetro da equação de Langmuir que se relaciona com a distribuição dos sítios ativos.
SLPI	Subproduto Líquido de Processo Industrial
SSPI	Subproduto Sólido do Processo Industrial
$V_0$	Volume inicial de solução (mL)

## ANEXOS

- ANEXO 01.** VALORES MÉDIOS DAS CONCENTRAÇÕES ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) DOS ELEMENTOS QUÍMICOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS ANALISADOS POR ICP-OES, CV-AAS E GC-MS NO SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL COLETADO. 70
- ANEXO 02.** VALORES DAS CONCENTRAÇÕES ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) DOS ELEMENTOS QUÍMICOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS ANALISADOS POR ICP-OES, CV-AAS E GC-MS NO SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL ORIGINAL. 71

## RESUMO

O processo de industrialização do xisto gera grande quantidade de subprodutos e rejeitos que podem ser aproveitados por vários segmentos industriais. Dentre os subprodutos encontra-se um líquido gerado em função da extração do óleo de xisto, que compreende a água presente no processo industrial. Este subproduto líquido constitui-se em potencial fonte de micronutrientes para plantas, defensivos agrícolas e substratos orgânicos.

Neste trabalho foi avaliada a possibilidade de remoção de compostos fenólicos presentes neste subproduto líquido utilizando um subproduto sólido, rocha que passou pela pirólise e teve parte de seus constituintes removidos, gerado no mesmo processo.

A partir dos resultados das análises químicas para identificar e quantificar os constituintes orgânicos e inorgânicos do subproduto líquido, análises quimiométricas foram empregadas para auxiliar na interpretação de informações contidas no conjunto de dados gerados. As análises quimiométricas indicaram que as amostras tendem a agrupar-se conforme o mês de coleta, provavelmente, devido a lotes distintos de minério processados a cada mês. A utilização do coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r$ ), para identificar possíveis correlações entre as concentrações das espécies químicas constituintes deste subproduto, mostrou que são significativas apenas as correlações positivas entre as concentrações das espécies Ca, Cl e Mg.

Estudos de adsorção de fenóis em solução foram realizados empregando como adsorvente 10,000 g do subproduto sólido. Estes estudos, conduzidos em batelada, mostraram que o subproduto sólido é capaz de remover cerca de 40 % ( $C_e/C_s \approx 0,0712$ ) do fenol presente em 200,00 mL de soluções fenólicas com concentrações em torno de  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo passivo de dessorção cerca de 15 % ( $C_e/C_s \approx 0,0181$ ) do fenol adsorvido.

Quanto à adsorção de compostos fenólicos presentes no subproduto líquido, o subproduto sólido promoveu a remoção de aproximadamente 21 % ( $C_e/C_s \approx 0,0200$ ) do total de compostos fenólicos, provavelmente, devido a ocupação dos sítios de sorção por outros compostos orgânicos presentes no meio.

## ABSTRACT

The oil shale industrialization process generates large amount of by-products that can be used with some industrial proposes. Amongst the by-products, some of great interests are the liquid from the oil shale extraction procedure and the solid used in the pyrolysis process to extract the oil and that has part the constituent removed in this process. This liquid by-product is a potential source of micronutrients for plants, agriculture defensives and organic substrate. The aim of this work was to evaluate the capacity of the solid by-product in to remove phenols present in the liquid by-product. Chemometric methods were applied to assist in the interpretation of the date set from chemical analyses used for identification and quantification of organic and inorganic constituents and characterize the liquid by-product. The chemometric analyses indicated that the samples tend to be grouped as the collection month, probably, due to the distinct lots of oil shale rock processed each month. The use of the Pearson linear correlation coefficient ( $r$ ) to identify possible correlations between the concentrations of the constituent showed that are significance correlations only between the concentrations of Ca, Cl and Mg. The potential of solid by-product for phenol adsorption from aqueous solutions was studied. It was leaded in batch and showed that the solid by-product is capable to remove about 40 % ( $C_e/C_s \approx 0,0712$ ) of the present phenol in the model synthetic aqueous solutions with concentrations around  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , being passive of desorption of approximately 15% ( $C_e/C_s \approx 0,0181$ ) of the adsorbed phenol. The solid by-product promotes approximately the removal of 21 % ( $C_e/C_s \approx 0, 0200$ ) of the total phenolic composites present in the liquid by-product, probably, due to the hydrophilic character of the solid by-product surface and the occupation of the small sites of sorption by other organic composites present in the system.



## 1. INTRODUÇÃO

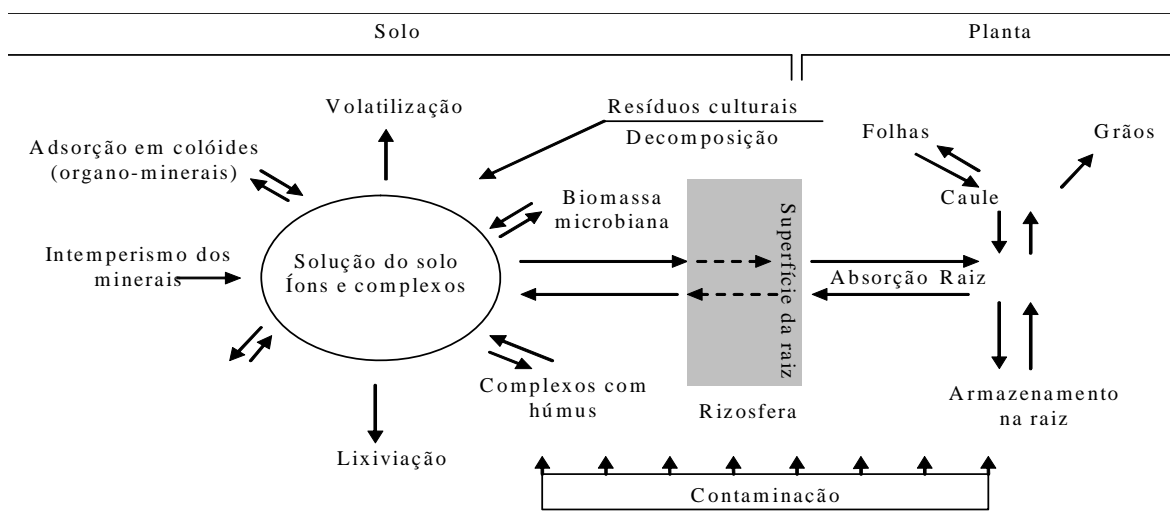
A exploração do xisto - folhelho pirobetuminoso da Formação Irati, rocha sedimentar que contém querogênio um complexo orgânico que se decompõe termicamente e produz óleo e gás - gera grande quantidade de subprodutos e rejeitos que podem ser aproveitados por vários segmentos industriais (SIX, 2006).

No processo de pirólise do xisto são gerados gases, óleos, enxofre e subprodutos sólidos e líquidos (SIX, 2006). O subproduto líquido, que compreende a água adicionada no processo industrial mais a água contida na rocha, apresenta grande variedade de compostos orgânicos dissolvidos e suspensos (emulsionados), macro e micronutrientes (PETROBRAS\SIX, 2005; SIX, 2006).

As características químicas deste subproduto líquido, especialmente sua composição elementar, pressupõem um potencial uso agrônômico como um biofertilizante líquido e, ou, como fitoprotetor (PETROBRAS\SIX, 2005). Diversos estudos já realizados identificaram potencialidade do uso deste subproduto como fertilizante foliar e fitoprotetor (ELLIS *et al.*, 1994; PEREIRA e MELLO, 2002; SIX, 2006). Entretanto, a presença de algumas substâncias e elementos traço, geralmente causam preocupação pela possibilidade de risco a segurança ambiental e alimentar (ALLOWAY, 1993; CONAMA, 2005).

O conhecimento dos constituintes do subproduto líquido proveniente do processo de pirólise do xisto, bem como, o comportamento e estabilidade dos mesmos no decorrer do tempo e suas respectivas concentrações, é indispensável para auxiliar na decisão referente ao destino deste material (ALLOWAY, 1993), sendo ele a agroindústria e,ou, adição ao meio ambiente.

Na Figura 1 estão representados os principais fluxos de elementos traço no sistema solo-planta. É possível observar nesta figura que os contaminantes ao atingirem o solo, mais precisamente a rizosfera - região do solo influenciada pelas raízes das plantas e de máxima atividade microbiana - estarão sujeitos aos processos de retenção, transformação, transporte e, ainda, absorção pelas raízes das plantas (ALLOWAY, 1993).



**FIGURA 1.** PRINCIPAIS FLUXOS DE ELEMENTOS TRAÇO NO SISTEMA SOLO - PLANTA (ADAPTADO DE ALLOWAY, 1993).

Sendo assim, provavelmente, os constituintes do subproduto líquido integrarão a dinâmica destes fluxos, sendo o solo, as águas subterrâneas e os vegetais influenciados pela disposição deste material que contém macronutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, enxofre e magnésio; micronutrientes como boro, cobre, ferro, manganês, zinco e cloro, além de elementos e substâncias indesejadas como mercúrio, arsênio, chumbo e, principalmente, fenóis (ALLOWAY, 1993; PETROBRAS\SIX, 2005; SIX, 2006).

A concentração de compostos fenólicos observada neste subproduto líquido indica a necessidade de tratamento que proporcione remoção ou diminuição na concentração dos mesmos conforme a disposição/utilização pretendida para este material (CONAMA, 2005). Portanto, se faz necessário o desenvolvimento de metodologias para o tratamento deste subproduto líquido.

Os compostos fenólicos ocupam destaque na lista de poluentes prioritários da *Environmental Protection Agency* (EPA, 1999) totalizando 11 fenóis das 129 substâncias presentes nessa lista. A Resolução Federal CONAMA nº. 357, de 17/03/2005, (CONAMA, 2005) limita o teor máximo de fenóis para lançamento de efluentes em corpos de água, em 0,5 ppm.

Fenóis são tóxicos, podendo apresentar características carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas. Eles são inibidores de crescimento para microrganismos em processos de tratamento biológico, concentrações de fenol de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  ou maiores afetam a vida aquática (VEERESH *et al.*, 2005). Para o

homem, o fenol é considerado um grande veneno trófico, causando efeito de cauterização no local em que ele entra em contato através da ingestão (CESCONETTO, 2002).

Na busca de metodologias para este tratamento, a utilização de subprodutos do próprio processo é uma alternativa a ser considerada (BELL e KROL, 1990). Como o processo de exploração do xisto gera resíduos sólidos em grande quantidade (SIX, 2006), é interessante analisar a possibilidade da utilização de alguns destes resíduos como agentes de tratamento para o subproduto líquido, especialmente, no que se refere à remoção, ou diminuição de fenóis presentes neste material (FERNANDES, 2005).

Considerando esta perspectiva faz-se necessário o estudo da sorção desenvolvida por alguns destes rejeitos sólidos, para estimar a remoção de determinados constituintes do efluente de interesse, bem como as melhores condições para ocorrer esta remoção (USEPA, 1999).

Diante deste contexto, objetivou-se avaliar a capacidade de sorção de fenóis em soluções preparadas, com adição de fenol padrão, e no subproduto líquido do processo de industrialização do xisto, pelo subproduto sólido que compreende o xisto retornado.

A utilização de análises quimiométricas (MARTENS e NAES, 1996, STENBERG *et al.*, 1998), para a interpretação dos dados gerados pelas análises químicas realizadas para caracterização do subproduto líquido, pode auxiliar na extração de informações analíticas geradas no processo.

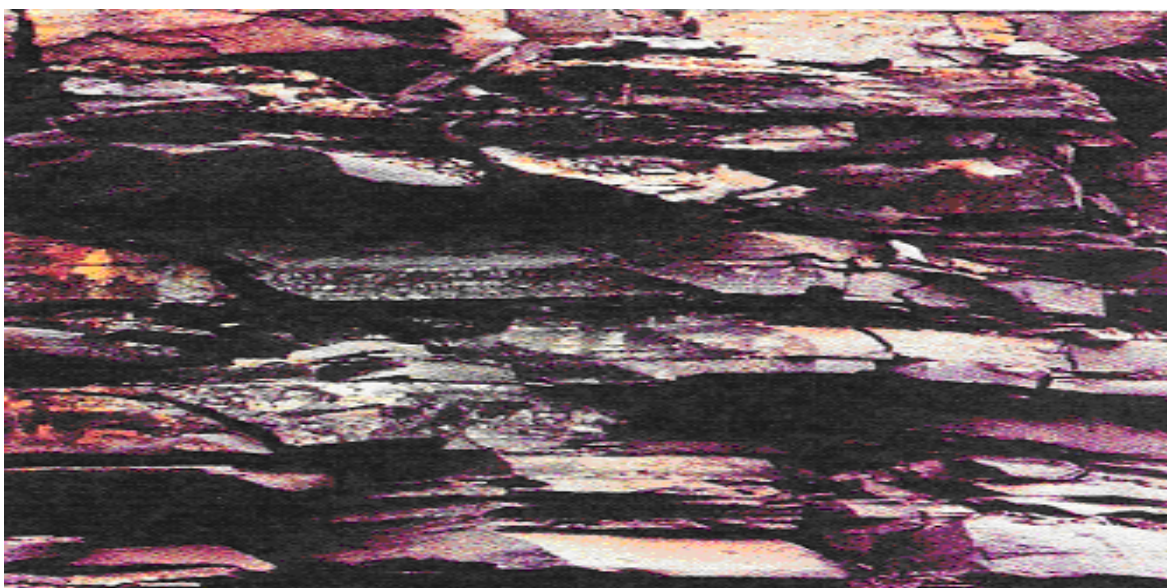
A ACP mostra-se uma ferramenta interessante para a situação em questão, onde se têm diversas análises de fatores distintos que apresentam ordem de grandeza, ou mesmo, grandezas diferentes e geram elevado número de dados (MARTENS e NAES, 1996), tornando-se demorada, confusa ou mesmo não conclusiva a interpretação direta dos resultados.

Neste trabalho foram utilizadas a “Análise de Componentes Principais” (ACP) e “Análise de Agrupamento Hierárquica” (AAH), na perspectiva de identificar interações, tendências ou correlações entre os constituintes analisados do subproduto líquido, que possam permitir a redução dos parâmetros monitorados sem trazer prejuízos a caracterização deste material.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. O XISTO

A palavra ou prefixo xisto (do grego: schistos) em si, quer dizer apenas divisão ou dividido. Em geologia o termo caracteriza grupos de rochas de origens diferentes, mas que se apresentam na natureza em forma estratificada, dividida (Figura 2). A nomenclatura correta para o xisto brasileiro seria "folhelho pirobetuminoso", pelo fato de se tratar de uma rocha sedimentar com camadas impregnadas de matéria orgânica e que necessita de aquecimento para liberação de gás e óleo (CEPA, 1999; PIMENTEL, *et al.*, 2006).



**FIGURA 2.** FOLHELHO PIROBETUMINOSO ENCONTRADO NA FORMAÇÃO IRATI, (TESSARO, 1998).

DUNCAN, 1967 (citado por TESSARO, 1998) definiu o folhelho betuminoso como sendo uma rocha de granulação fina, normalmente laminada, contendo matéria orgânica da qual quantidades apreciáveis de petróleo podem ser extraídas por aquecimento.

Segundo SUGUIO (1994) os folhelhos betuminosos podem ser divididos em carbonáticos e silicosos. O folhelho betuminoso carbonático contém alta porcentagem de carbonatos, sendo mais precisamente descrito como calcário. Os carbonatos mais comumente presentes nessas rochas são calcita e dolomita, misturados com quantidades variáveis de silte e querogênio, que é um complexo

macromolecular orgânico insolúvel nos solventes orgânicos usuais. O folhelho betuminoso silicoso apresenta querogênio, quartzo e feldspato de granulação fina e minerais de argila. As rochas são normalmente de cores castanho-escuro a preta e finamente laminadas.

O termo "xisto", embora geologicamente impróprio, tem sido largamente utilizado para designar rochas sedimentares com elevado conteúdo de matéria orgânica, na forma de querogênio, disseminado em sua matriz mineral (MINEROPAR, 2006). No Brasil, a rocha que contém tais características é um folhelho de cor cinza-escuro, cuja nomenclatura geológica correta, conforme já citado anteriormente, é folhelho pirobetuminoso. A matéria orgânica confere ao xisto um potencial energético que pode ser aproveitado através de processos industriais, como o de retortagem e combustão (SIX, 2006; PIMENTEL, *et al.*, 2006).

Para fins de aproveitamento do querogênio, a característica mais significativa é a presença abundante de cadeias de hidrocarbonetos alifáticos. A faixa de peso molecular e as estruturas destas cadeias orgânicas é que permitem que se obtenha gasolina, querosene, etc., a partir do óleo de xisto obtido por pirólise direta da rocha (AFONSO *et al.*, 1994).

O xisto é um material que além de complexo é heterogêneo, e isto é assim tanto em relação às várias localidades onde é encontrado, quanto dentro de uma mesma formação, e neste caso, tanto em profundidade quanto em extensão (COSTA NETO, 1971 citado por TESSARO, 1998).

### 2.1.1. Origem do Xisto

As rochas oleígenas originaram-se pela deposição conjunta de sedimentos de matéria orgânica em ambiente anaeróbio de águas estagnadas. Isto ocorreu devido à existência de abundante fauna que consumiu o oxigênio dissolvido nas águas. A matéria orgânica foi convertida por processos bacterianos e químicos durante o soterramento das camadas, em um sistema polimérico complexo, o querogênio, que contém pequenos teores de nitrogênio e oxigênio. Os principais ambientes de deposição de xistos são grandes lagos, mares de águas rasas e pântanos (MILANI *et al.*, 1998; SUGUIO, 1994; CEPAL, 1999).

A hipótese mais aceitável para o ambiente de sedimentação da Formação Irati foi formulada por BEURLIN, 1953 (citado por AFONSO *et al.*, 1994). A

retirada do gelo que recobria a bacia durante o período do Carbonífero Superior levou a região a sofrer acomodações eustáticas (variações no nível médio do mar), que propiciaram incursões de água salgada em vários pontos. Formou-se, assim, uma bacia marinha intracontinental, com salinidade reduzida em virtude de ligações estreitas e rasas com o oceano. Reinavam então condições sapropélicas (ricas em matéria orgânica), proliferando peixes, lagartos e colônias de algas (CEPA, 1999). Esses organismos, depositados juntamente com os sedimentos finos trazidos pelos rios, viriam a originar os folhelhos e calcários da Formação Irati.

Posteriormente, com a seqüência dos movimentos eustáticos, a bacia tornou-se menos profunda e começou a sedimentação não betuminosa dos folhelhos da Formação Serra Alta (MILANI *et al.*, 1998). Fazendo caracterização detalhada das estruturas de hidrocarbonetos presentes nas amostras de xisto de São Mateus do Sul, AFONSO *et al.*, (1994), concluíram que esta formação apresenta baixo grau de maturidade, o meio deposicional foi do tipo lacustre e os sedimentos tiveram origem predominante de algas (ZALÁN *et al.*, 1990).

## 2.1.2. Ocorrência de Xisto

2.1.2.1. No mundo. Os recursos em xisto existentes no mundo são extremamente abundantes e estima-se que a quantidade de óleo, como reserva potencial, é muitas vezes superior a conhecida de petróleo de poço (CEPA, 1999).

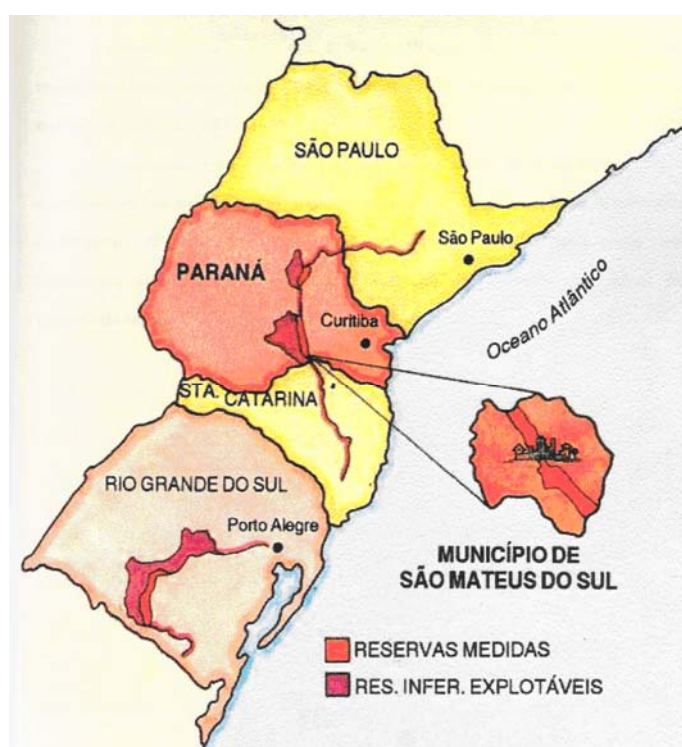
Foram registradas ocorrências de xistos de diferentes composições minerais e idades em vários países do mundo, como África do Sul, Alemanha, Argentina, Austrália, Brasil, Canadá, Chile, China, Espanha, Estados Unidos, Estônia, França, Inglaterra, Itália, Rússia e Suécia (DE ANDRADE, 1953). Em função da competitividade econômica com o petróleo proveniente de poços, somente países como o Brasil, a Estônia e a China desenvolvem atividades para o aproveitamento dos recursos de xisto para obtenção de óleo e gás combustível (POPP, 1981; CEPA, 1999; REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2004).

2.1.2.2. No Brasil. Reservas de xisto ocorrem em diversos estados brasileiros. As do Amazonas e Pará são do período Devoniano. As do Maranhão, Ceará, Alagoas e Bahia são do período Cretáceo. As dos estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, São Paulo até a fronteira do Brasil com o Uruguai, atravessando

os estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, compõem os depósitos de xisto da chamada Formação Irati, que são do Período Permiano (ZALÁN *et al.*, 1990). Também são importantes as reservas de xisto Terciário do Vale do Paraíba, no estado de São Paulo. Nem todos esses xistos são passíveis de exploração comercial em vista do porte reduzido dos depósitos, apesar de possuírem características próprias para a exploração (ZALÁN *et al.*, 1990; PADULA, 1968 citado por TESSARO, 1998).

### 2.1.3. Formação Irati

A Formação Irati é considerada uma das principais seqüências geradoras de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. Em território brasileiro, a área aflorante dessa formação tem a forma de um grande “S”, que inicia no estado de São Paulo e prolonga-se por aproximadamente 1700 km, continuamente, até a fronteira do Brasil com o Uruguai e Paraguai (Figura 3). Constituída principalmente por folhelhos e carbonatos ricos em matéria orgânica, a Formação Irati também concentra um dos maiores recursos mundiais de folhelho betuminoso (REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2004).



**FIGURA 3.** OCORRÊNCIA DA FORMAÇÃO IRATI (TESSARO, 1998).



Os folhelhos da Formação Irati se constituem na maior reserva brasileira de matéria orgânica fóssil, e têm concentrado a maioria dos estudos, tanto de natureza acadêmica quanto tecnológica, sobre xistos betuminosos no Brasil (CARVALHAES e CARDOSO, 1986).

O exemplo mais importante de estudos tecnológicos é o desenvolvimento do processo Petrosix (SIX, 2006) que permite recuperar por retortagem, sob a forma de óleo, cerca de 30% do carbono presente nos xistos, além de importantes quantidades de enxofre de alto grau de pureza.

Do Rio Grande do Sul até São Paulo, os folhelhos pirobetuminosos não guardam idêntica distribuição dentro da Formação Irati. Principalmente na região de São Mateus do Sul, esta Formação é composta por duas camadas de folhelhos pirobetuminosos, com espessura média de 6,5 e 3,2 metros, respectivamente, na 1<sup>o</sup> e na 2<sup>o</sup> camadas (Figura 4).

A espessura média da Formação Irati é de aproximadamente 25 metros, sendo que em muitas localidades não ultrapassa 10 metros enquanto que em outras pode atingir de 30 a 35 metros (MENDES e PETRI, 1971; SIX 2006).



**FIGURA 4.** DISTRIBUIÇÃO DAS CAMADAS DA FORMAÇÃO IRATI (SIX, 2006).



Ao microscópio, os folhelhos pirobetuminosos revelam-se como rocha constituída essencialmente de complexo argiloso, associado a matéria orgânica não-betuminosa (querogênio). A matéria orgânica, de coloração castanho-clara a quase negra, encontra-se intimamente associada à argila micácea microcristalina, indicando que ambas foram depositadas em tempo simultâneo (ZALÁN *et al.*, 1990; PADULA, 1968 citado por TESSARO, 1998).

Dessa forma, desde 1954 a PETROBRAS vem trabalhando para o aproveitamento do xisto brasileiro, através do desenvolvimento e consolidação de tecnologia própria: o processo Petrosix (SIX, 2006). A reserva medida conta com 2 bilhões de barris de óleo, 25 milhões de toneladas de gás liquefeito, 68 bilhões de toneladas de gás combustível e 48 milhões de toneladas de enxofre, só na Formação Irati (POPP, 1981; REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2004; SIX, 2006).

Em 1967 foi iniciada a construção da Usina Protótipo do Irati (UPI), em São Mateus do Sul - PR. Esta produziu o primeiro óleo em 1972 e operou como unidade de pesquisa até 1980. Nesse período comprovou-se a viabilidade técnica do processo Petrosix, Figura 5, testando equipamentos e levantando dados básicos para projetos de usinas industriais (REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2004; SIX, 2006).

A partir de 1980 passou a operar como unidade comercial. Com o desenvolvimento do processo Petrosix, os esforços da usina voltaram-se, a partir de 1982, para a produção (SIX, 2006). Também se intensificaram as pesquisas voltadas ao desenvolvimento de processos para o aproveitamento dos finos de xisto, do xisto retortado e calxisto, subprodutos sólidos do processo de industrialização do xisto (PIANARO *et al.*, 2005; MACHADO e MIOTTO, 2006).

Com a entrada em operação do Módulo Industrial, em dezembro de 1991, concluiu-se a última etapa de consolidação da tecnologia Petrosix. Atualmente, no complexo industrial de beneficiamento em São Mateus do Sul, das 7.800 toneladas de xisto processados por dia, são geradas diariamente cerca de 480 toneladas de óleo combustível, 90 toneladas de nafta industrial, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liquefeito, 75 toneladas de enxofre, 300 m<sup>3</sup> subproduto líquido, 1.500 toneladas de xisto fino, 6.600 toneladas de subproduto sólido e 8.000 toneladas de calxisto. (REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2004; SIX, 2006). A mina explorada pela SIX, possui cerca de 380 hectares e seis anos de vida.

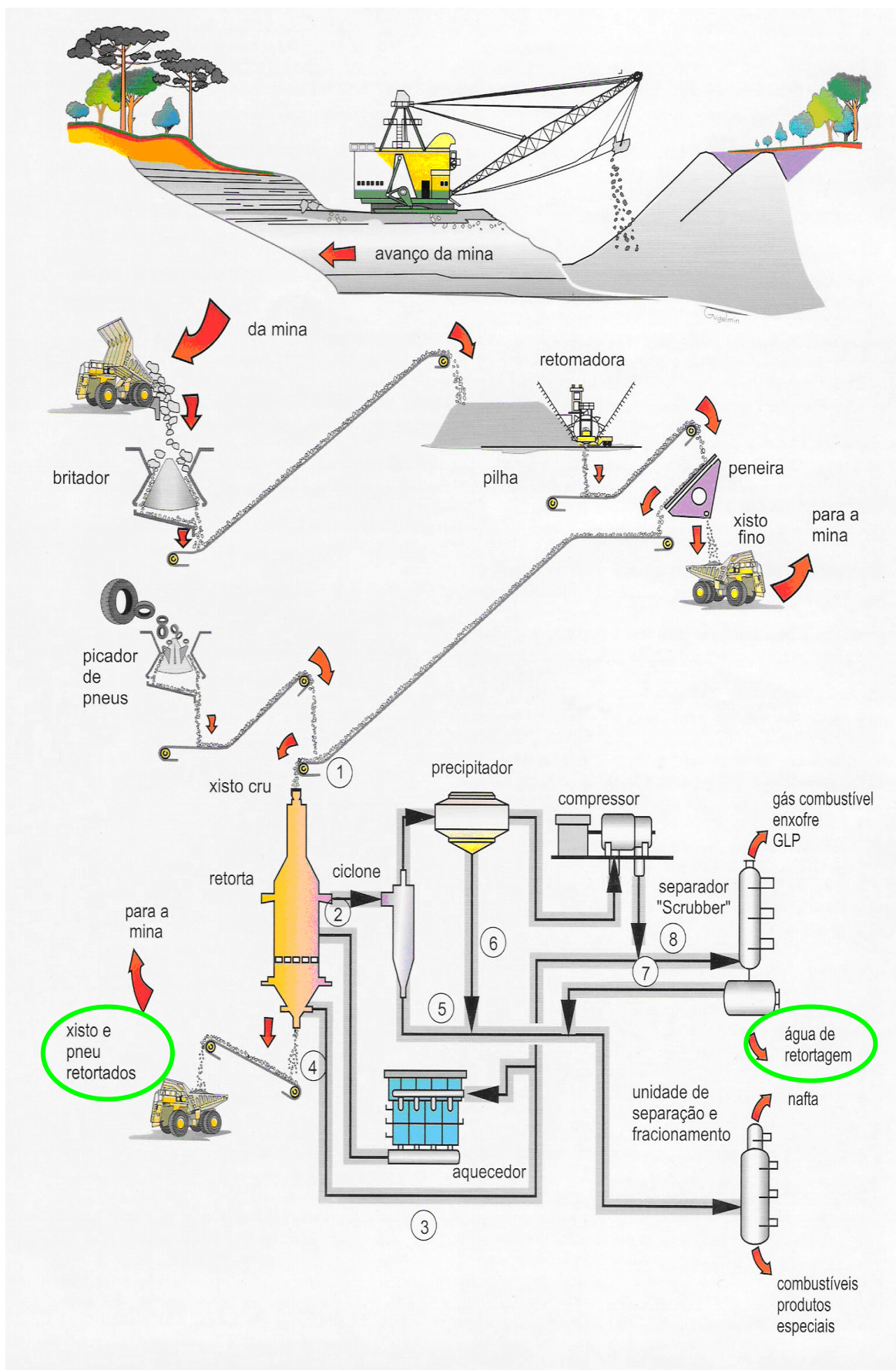


FIGURA 5. PROCESSO PETROSIX (SIX, 2006).

## 2.2. SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE INDUSTRIALIZAÇÃO DO XISTO

### 2.2.1. Subproduto Líquido do Processo Industrial

O Subproduto Líquido do Processo Industrial (SLPI), Figura 5, é gerado em função da extração do óleo de xisto por ocasião do processo de pirólise, sendo possível mantê-lo continuamente dentro do processo em sistema fechado, e,ou, retirar até  $300 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  do mesmo, no decorrer do processo (PETROBRAS\SIX, 2005).

O SLPI apresenta grandes quantidades de amônia e gás sulfídrico absorvidos em equilíbrio ( $\text{pH} \approx 8,0$ ), considerável gama de macro e microconstituintes de plantas e substâncias orgânicas solubilizadas. Por ser gerado em ambiente redutor, apresenta grande susceptibilidade à oxidação e emana vapores mercaptídicos, sulfídricos, amoniacais entre outros em menores concentrações, (PETROBRAS\SIX, 2005).

O SLPI (preparado adequadamente) constitui-se em fonte de micronutrientes, defensivos naturais e substratos orgânicos, que poderão ser interessantes para a agroindústria e pecuária. PEREIRA e MELLO (2002) avaliaram a eficiência de fertilizantes foliares, contendo SLPI com acréscimo de Ca e B, entre outros, na nutrição e produção do pimentão *cv. Mayata* e do tomate *cv. Carmem*, cultivados em estufas, obtendo resultados promissores quanto a produtividade destas espécies.

Os interesses no SLPI concentram-se também no desenvolvimento de processos de tratamento que possam torná-lo adequado para o descarte no meio ambiente. Dentre as pesquisas encontram-se propostas de tratamentos físicos como arraste por vapor, extração, flotação, filtração, adsorção, evaporação e destilação; tratamentos químicos como coagulação, oxidação, troca iônica, e ainda, tratamentos biológicos como lodo ativado, fermentação anaeróbia, reatores seqüenciais de batelada e contratores biológicos em rotação (ROGERS *et al.*, 1981; TAAFFE, 2002).

### 2.2.2. Subproduto Sólido do Processo Industrial

Um dos subprodutos sólidos do processo de industrialização do xisto é o Subproduto Sólido do Processo Industrial (SSPI), Figura 5, que se refere ao folhelho betuminoso que passou pelo processo de pirólise a aproximadamente

500 °C e teve parte de seus constituintes removidos por aquecimento em atmosfera redutora. Diariamente, são gerados cerca 6,6 t de SSPI, que são depositados novamente na cava de mineração (Figura 6) onde, posteriormente, projetos de recuperação da flora e fauna nativas serão implementados, (PETROBRAS\SIX, 2005; SIX, 2006).

O SSPI foi utilizado como matéria prima para síntese de materiais zeolíticos por MACHADO e MIOTTO (2006). Os resultados apresentados mostraram potencial aproveitamento do resíduo do processo Petrosix, produzindo materiais zeolíticos com possível utilização como trocadores iônicos e adsorventes de baixo custo e fácil preparação.



**FIGURA 6.** DEPOSIÇÃO DE SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL (SSPI) PROVENIENTE DO PROCESSO PETROSIX (SIX, 2006).

A utilização deste subproduto pode ser uma alternativa interessante para a redução de compostos fenólicos em meio aquoso. A remoção de compostos presentes no SLPI por sorção em SSPI, pré-processado ou não, pode revelar-se em importante método de tratamento do SLPI.

BELL e KROL (1990) consideraram a possibilidade de se utilizar as próprias cinzas da pirólise do xisto como meio filtrante para a matéria orgânica presente na água do processo. Após estudos com estes materiais, observaram que cerca de 80% da matéria orgânica da água de xisto ficava adsorvida nas cinzas do xisto, e o lixiviado era formado por sais, principalmente cloretos e sulfatos de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ .

### 2.3. SORÇÃO

O fenômeno conhecido como sorção ocorre quando, em um sistema multicomponente, as moléculas de um determinado componente se movem para a região de fronteira entre fases distintas em contato, onde podem ser refletidas imediatamente ao chegarem a fronteira entre fases ou retidas por certo tempo na mesma (ROSS e OLIVER, 1964, FOUST, 1980)

No caso da sorção de um soluto, inicialmente em fase aquosa, para um sorvente em fase sólida, este se concentra na fronteira entre as fases e pode tanto penetrar na fase sólida quanto retornar para a fase líquida (ROSS e OLIVER, 1964; SUZUKI, 1990).

A velocidade com que uma substância em fase aquosa é removida para uma fase sólida é controlada principalmente por três processos (SUZUKI, 1990):

- a) difusão ou transferência de massa do soluto para a camada de fluido que circunda a partícula do sorvente;
- b) difusão no filme ou difusão do soluto na interface entre as fases líquida e sólida para o sólido;
- c) sorção do soluto nas superfícies internas dos poros do sorvente.

Frequentemente, a sorção do soluto nos sítios da superfície interna ocorre quase instantaneamente e tem pouco efeito na velocidade total do processo. A transferência de massa do soluto da solução para a camada de fluido ao redor da partícula poderá ocorrer mais lentamente, mas normalmente é estimulada pela agitação do sistema de sorção (MEZZARI, 2002; FERREIRA, 2003).

Assim, a difusão do soluto através da superfície do sorvente ou difusão no filme, usualmente, é o fator limitante da velocidade de sorção e, neste caso, o

gradiente de concentração do soluto através da superfície do sorvente terá grande influência na velocidade de sorção (FOUST, 1980).

Uma vez que os sítios mais superficiais do sorvente são rapidamente ocupados, a velocidade de sorção tende a diminuir pela dificuldade do soluto em difundir-se mais internamente no sorvente para encontrar sítios de sorção disponíveis (SUZUKI, 1990; FERNANDES, 2005).

A cinética de extração depende ainda da temperatura e das condições em que o experimento é realizado. Variações da massa do sorvente, bem como do volume da fase aquosa, alteram a velocidade de sorção do sistema e o tempo para se atingir o equilíbrio da partição do absorvível entre as fases sólida e líquida (SUZUKI, 1990).

Se os solutos que sofrem sorção são incapazes de penetrar para o interior da fase sólida, mas podem retornar para a fase líquida, tem-se o caso especial de sorção denominado adsorção. Caso os solutos possam penetrar para o interior da fase sólida aderindo-se a superfícies internas, tem-se o caso especial de sorção, agora denominado, absorção (ROSS e OLIVER, 1964; FOUST, 1980).

### 2.3.1. Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

Na adsorção há uma diminuição da energia livre ( $\Delta G$ ) superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, o  $\Delta G$  é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a entropia ( $\Delta S$ ) é menor do que zero. Como  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , onde  $\Delta H$  é a entalpia do sistema e  $T$  a temperatura em graus Kelvin, o  $\Delta H$  será negativo, mostrando que a adsorção é um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de forças de

Van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (FOUST, 1980, RUTHVEN, 1984).

Deste modo, ocorre uma mudança das propriedades da fase fluida nas vizinhanças da superfície do adsorvente, sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente. É conveniente considerar esta camada interfacial como sendo composta pela camada da superfície do adsorvente, chamada simplesmente de superfície do adsorvente, e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento do adsorvido pode ocorrer (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

Sendo assim, pode-se definir a adsorção física (fisissorção) como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas no próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (FOUST, 1980).

Por outro lado, a adsorção química (quimissorção) envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação (RUTHVEN, 1984).

No entanto, há muitos casos intermediários que nem sempre são passivos de categorização sem equívocos (FOUST, 1980, SUZUKI, 1990). As principais características que distinguem a adsorção física da adsorção química estão mostradas Tabela 1.

**TABELA 1.** PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO FÍSICA E DA ADSORÇÃO QUÍMICA (ADAPTADO DE COUTINHO *et al.*, 2001).

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Causada por forças de <i>Van der Waals</i>	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção 2 a 6 kcal/mol	Calor de adsorção 10 a 200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Vários critérios precisam ser levantados para se concluir quais as características da mistura e as condições operacionais para um dado sistema. A operação de adsorção é complexa, pois envolve problemas difusionais, termodinâmicos e cinéticos em uma interface fluido/sólido que resultam em uma série de parâmetros e variáveis a serem estudadas (SCHEER, 2002).

A adsorção tornou-se nas últimas décadas um processo importante de purificação e separação nas áreas da petroquímica, de alimentos, da química fina e da biotecnologia, (MITALL *et al.*, 2006). Como processo de separação é uma operação que pode resolver os problemas sérios dos poluentes diluídos em efluentes líquidos, e também aqueles relacionados com componentes em baixas concentrações nas correntes industriais que precisam ser recuperados pelo seu alto valor agregado (ECKENFELDER, 1989; SCHEER, 2002).



A adsorção pode apresentar-se como alternativa vantajosa em relação às outras operações de separação (SIRCAR, 2000). Crittenden (1988) afirmou que a adsorção em comparação com outras técnicas de separação, pode oferecer uma recuperação de moderada a alta do componente absorvível, e de elevada pureza do não adsorvido. Frequentemente, isto se processa com redução do consumo de energia quando comparado a qualquer processo tradicional de separação.

### 2.3.2. Quantificação da Sorção

A sorção é, geralmente, quantificada através da função de distribuição,  $K$ , da partição do soluto entre as fases sólida e líquida do sistema. Existem muitas teorias e equações para descrever o processo de sorção. Muitas destas equações são essencialmente empíricas e desenvolvidas de forma a melhor ajustar os dados experimentais à expressões matemáticas (RUTHVEN, 1984; ELBACHÁ, 1989).

O modelo linear é o método mais comum para quantificar as interações químicas entre os contaminantes dissolvidos e o solo na modelagem de transporte de contaminantes (SUZUKI, 1990; OLIVEIRA, 2002). Neste modelo tem-se a hipótese de que a sorção do contaminante de interesse independe de sua concentração na fase líquida. Nesse caso, o parâmetro que quantifica a sorção é o coeficiente de distribuição,  $K_d$ , que é definido pela razão entre a concentração do contaminante associado ao sólido e a concentração do mesmo na fase líquida, quando o sistema atinge o equilíbrio.

Geralmente o  $K_d$  é relacionado com o percentual de extração,  $A_{eq\%}$ , determinado experimentalmente (CHUNCAI, 2000; FERREIRA, 2003), conforme as equações:

$$A_{(eq\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad [\text{eq. 01}]$$

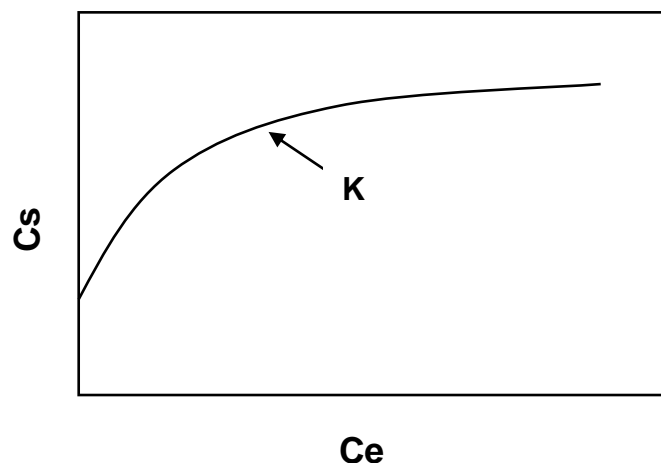
$$K_d = \frac{A_{(eq\%)}}{100 - A_{(eq\%)}} \times \frac{V_0}{m_{\text{sor}}} \quad [\text{eq. 02}]$$

Em que  $C_0$  e  $C_f$  são, respectivamente, as concentrações inicial e final do soluto "A" na fase aquosa antes e após a extração para a fase sólida (equação 01).  $V_0 / m_{\text{sor}}$  é a razão entre o volume inicial da fase aquosa,  $V_0$ , em mililitros, mL, e a massa do sorvente,  $m_{\text{sor}}$ , em gramas, g (equação 02).

O coeficiente de partição é uma medida empírica que pretende levar em conta os vários mecanismos (difusionais, termodinâmicos e cinéticos) de retardamento que são influenciados por inúmeras variáveis. Seu valor é normalmente obtido através de experimentos em laboratório, tais como os ensaios de equilíbrio em lote e ensaios de coluna (USEPA, 1992).

Em função de sua simplicidade, o ensaio de equilíbrio em lote tem sido frequentemente usado nos estudos em laboratório para avaliar a capacidade dos solos de remover constituintes químicos da solução, sendo este o método mais comum para se obter o valor do coeficiente de distribuição,  $K$ , (USEPA, 1992).

Normalmente é realizada uma série de ensaios, variando-se apenas a concentração inicial do sorbato em solução ou a massa do sorvente. Os resultados desses ensaios são expressos em gráficos (Figura 7) que relacionam a massa sorvida por unidade de massa de sólidos secos ( $C_s$ ) e a concentração do soluto na solução ( $C_e$ ), após o equilíbrio, e a temperatura constante (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).



**FIGURA 7.** ISOTERMA DE SORÇÃO - RELAÇÃO ENTRE A MASSA SORVIDA POR UNIDADE DE MASSA DE SÓLIDOS SECOS ( $C_s$ ) E A CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO NA SOLUÇÃO ( $C_e$ ), APÓS O EQUILÍBRIO E A TEMPERATURA CONSTANTE.

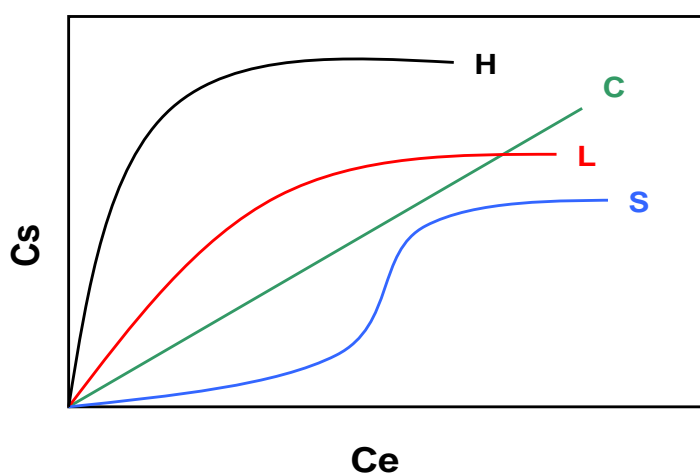
Embora a obtenção do parâmetro de sorção através do ensaio de equilíbrio em lote seja relativamente simples, muitos parâmetros experimentais como tempo de contato entre o adsorvente e a solução, temperatura, método de agitação, razão sorvente/solução, umidade do sorvente, pH da solução, método de separação, fração de sorvente utilizada, e a composição e concentração de outros constituintes dissolvidos na solução podem influenciar a sorção de um dado constituinte (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

Os procedimentos de ensaio utilizados variam consideravelmente entre si, levando, algumas vezes, a resultados diferentes, mesmo quando o mesmo sorvente, soluto e concentrações são estudados (SUZUKI, 1990).

### 2.3.3. Isotermas

A modelagem do processo e o tratamento matemático das equações envolvidas na relação entre a massa sorvida por unidade de massa de sólidos secos ( $C_s$ ) e a concentração do soluto na solução ( $C_e$ ), após o equilíbrio, são assuntos de contínua evolução. Tem-se adotado a metodologia de soluções aproximadas e com tratamento do resíduo de várias maneiras.

Giles *et al.* (1960), dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes (Figura 8) foram nomeadas de isotermas do tipo **H** (“High affinity”), **S** (“Sigmoidal”), **L** (“Langmuir”) e **C** (“Constant-partitioning”).



**FIGURA 8.** CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ACORDO COM SUA INCLINAÇÃO INICIAL (ADAPTADO DE MCBRIDE, 1994).

*I - Isotermas do tipo H* - Trata-se de um caso especial de curva do tipo **L** e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido, sendo indicativa de interações muito fortes (quimissorção), é um caso extremo da isoterma de Langmuir.

*II - Isotermas do tipo S* - Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto sugere “adsorção-cooperativa” a qual acontece se o sistema adsorbato-adsorbato é mais forte do que a interação adsorbato-adsorvente. Esta condição favorece os “agrupamentos” das moléculas de adsorbato na superfície porque as moléculas interagem mais fortemente entre si do que com uma superfície diferente.

*III - Isotermas do tipo L* - A forma **L** possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, reflete uma relativa alta afinidade entre o adsorbato e adsorvente, o que indica usualmente quimissorção onde há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

*IV - Isotermas do tipo C* - Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. Sugere uma afinidade constante das moléculas de adsorbato para com o adsorvente, é usualmente observada apenas numa pequena faixa de adsorção e, desvios da relação linear da isoterma são observadas quando se tem alta adsorção. As condições que favorecem as curvas do tipo **C** são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto (MCBRIDE, 1994).

Diversas equações foram desenvolvidas a fim de melhor ajustar a curva obtida experimentalmente em cada caso. As mais freqüentemente utilizadas são as de Freundlich e Langmuir (RUTHVEN, 1984).

#### 2.3.3.1. Isoterma de Langmuir

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir admite que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que (RUTHVEN, 1984; CHUNCAI, 2000).

a. o sistema é ideal;

- b. as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- c. cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida;
- d. a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras espécies adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (MCBRIDE, 1994).

Esta forma de isoterma é a mais freqüentemente utilizada e pode ser expressa como:

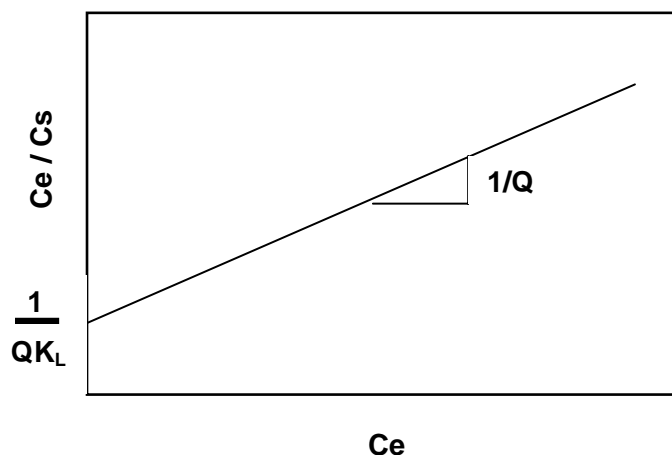
$$C_s = \frac{C_e K_L Q}{1 + C_e K_L} \quad [\text{eq. 03}]$$

Em que,  $C_s$  é a quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente seco;  $C_e$  a concentração do soluto em solução após o equilíbrio;  $Q$  e  $K_L$  são constantes. “ $K_L$ ” é a constante de equilíbrio que está relacionada com a energia livre de adsorção, e corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto. “ $Q$ ” é a constante que representa a cobertura do adsorvato por uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

É comum utilizar a equação de Langmuir sob a forma linearizada (equação 04).

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{K_L Q} + \frac{C_e}{Q} \quad [\text{eq. 04}]$$

Caso o sistema obedeça a isoterma de Langmuir, esta equação representa a equação de uma reta traçada em um gráfico  $C_e/C_s$  vs  $C_e$ , possibilitando a obtenção dos valores das constantes  $Q$  e  $K_L$ , a partir da inclinação da reta ( $1/Q$ ) e da intercepção com o eixo vertical ( $1/Q \cdot K_L$ ), conforme ilustrado na Figura 9 (MCBRIDE, 1994).



**FIGURA 9.** FORMA LINEARIZADA PARA A EQUAÇÃO DE LANGMUIR.

Observa-se que este modelo é bastante teórico do que pode ser chamado de adsorção. A isoterma falha em muitos aspectos, e essa falha deve-se à heterogeneidade da superfície. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Em outros, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, formado por microcristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia dos cantos, acarretando, portanto, diferentes calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta, razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. Na adsorção de proteínas em resinas trocadores de íons, por exemplo, as condições requeridas pelo modelo são satisfeitas (RUTHVEN, 1984).

O caso limite das isotermas favoráveis se configura como irreversível, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração. Em todos os sistemas o aumento da temperatura implica em diminuição da quantidade adsorvida (SUZUKI, 1990).

A dessorção pode ser realizada, portanto, com o aumento de temperatura. As isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido. Isotermas deste

tipo são raras, mas seu estudo torna-se importante na compreensão dos processos de dessorção (RUTHVEN, 1984).

### 2.3.3.2. Isoterma de Freundlich

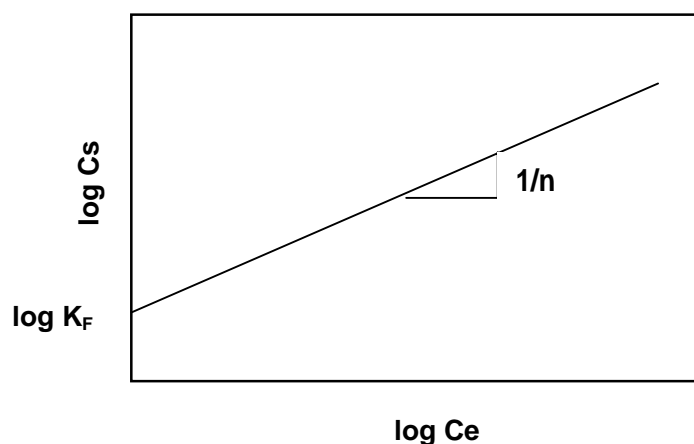
A isoterma de Freundlich corresponde a distribuição exponencial de calores de adsorção (equação 05). Este modelo pode ser expresso por (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990):

$$C_s = K_F C_e^{1/n} \quad \text{ou} \quad \text{[eq. 05]}$$

$$\log C_s = 1/n \log C_e + \log K_F \quad \text{[eq. 06]}$$

Em que  $C_s$  e  $C_e$  têm o mesmo significado daqueles já definidos para a isoterma de Langmuir.  $K_F$  e  $n$  são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente, respectivamente (SUZUKI, 1990; CHUNCAI, 2000).

Para este modelo empírico, os resultados do ensaio de equilíbrio em lote quando apresentados em gráfico de escala logarítmica dupla (equação 06) obtém-se relação linear para extensa faixa de concentrações, para solutos a concentrações baixas ou moderadas, Figura 10.



**FIGURA 10.** FORMA LINEARIZADA PARA A EQUAÇÃO DE FREUNDLICH.

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973 (citado por RUTHVEN, 1984), admitindo-se distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato.

A equação de Freundlich supõe sorção ilimitada, ou seja, o sorvente nunca é saturado, atingindo sua capacidade máxima de retenção, o que é uma situação irreal. Dessa forma, é importante lembrar que a isoterma se ajusta bem a determinada faixa de variação da concentração (SUZUKI, 1990).

## 2.4. ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS

### 2.4.1. Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais (ACP) é uma técnica de análise multivariada que estuda a interdependência entre variáveis. Os objetivos mais importantes da ACP são: a) gerar novas variáveis que possam expressar a informação contida em um conjunto original de dados; b) reduzir a dimensionalidade do problema que se está estudando, como passo para futuras análises e c) eliminar, quando for possível, algumas variáveis originais se essas não trazem informação relevante (MARTENS e NAES, 1996).

As novas variáveis geradas se denominam componentes principais ou fatores, que são combinações lineares das variáveis originais, altamente correlacionadas entre si, sendo que as componentes principais (CP) possuem a propriedade estatística de independência (correlação zero). Os parâmetros a serem obtidos na análise são o número de componentes principais e variância explicada (MARTENS e NAES, 1996).

O número de componentes principais nos dá o número de dimensões (fatores) formadas por um agrupamento de vetores no espaço vetorial (agrupamento de variáveis), que tem entre si uma relação de independência.

A primeira componente principal (CP1) é definida na direção de máxima variância do conjunto de dados. A CP2 é definida na direção que descreve a máxima variância no espaço da CP1, de forma que cada CP (CP1, CP2, CP3, etc.) é responsável pela fração sucessiva de variância dos dados consistindo num sistema de coordenadas ortogonais entre si e, como citado acima, não



correlacionadas. As primeiras CPs explicam a maior parte da variância dos dados e podem ser usadas para representá-los (WOLD *et al.*, 1987, GELADI *et al.*, 1989; WOLD *et al.*, 2001).

As componentes principais são produtos de vetores chamados de *scores* e *loading*, que são usados para examinar as relações entre as amostras e entre as variáveis, através de gráficos de *scores* e *loadings*, respectivamente, os quais permitem também avaliar a influência de cada variável em cada amostra, encontrando similaridades ou diferenças nos dados (STENBERG *et al.*, 1998).

#### 2.4.2. Análise de Agrupamento Hierárquico

Esta técnica é um procedimento de classificação não supervisionado que envolve medida da similaridade (concentração das espécies químicas) entre os objetos (amostras) a serem agrupados. Os objetos serão agrupados nos conjuntos em termos de sua proximidade ou similaridade. A medida da similaridade é baseada, entre outras, na distância euclidiana. Este método de agrupamento considera em cada etapa a heterogeneidade ou desvios (soma dos quadrados da distância de um objeto do centro do conjunto) de cada conjunto, que pode ser criado ligando dois conjuntos existentes (GELADI *et al.*, 1989; MOITA NETO E MOITA, 1998).

A análise de agrupamento hierárquico (AAH) interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. A suposição básica de sua interpretação é a de que quanto menor à distância entre os pontos em relação ao eixo zero, maior a semelhança entre as amostras. Os dendogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos representados por pontos em espaço com dimensão maior do que três, onde a representação de gráficos convencionais não é possível (MOITA NETO E MOITA, 1998).

Os dendogramas, portanto, consistem em diagramas que representam a similaridade entre pares de amostras (ou grupos de amostras) numa escala que vai de um (identidade) a zero (nenhuma similaridade), (MOITA NETO e MOITA, 1998).

A AAH e a ACP têm sido usadas extensivamente por serem métodos sem “bias” (tendências), que podem indicar associações entre amostras e/ou variáveis

(WENNING e ERICKSON, 1994). Estas associações, baseadas em valores ou em variações similares em constituintes químicos e físicos, podem indicar a presença de influências sazonais ou antropogênicas.

A AAH do conjunto indica agrupamentos das amostras ligando similaridades entre as mesmas e ilustra a similaridade total das variáveis na série de dados (VEGA *et al.*, 1998). A análise exploratória de dados tem sido usada para avaliar a qualidade de água dos rios e, as influências sazonais e antropogênicas têm sido evidenciadas (ARUGA *et al.*, 1993; 1995; VOUTSA *et al.*, 1995; MANOLI *et al.*, 2004).

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Utilizar o subproduto sólido de processo industrial (SSPI) proveniente do processo de industrialização do xisto como sorvente de compostos fenólicos presentes no subproduto líquido de processo industrial (SLPI) gerado, também, no processo de industrialização do xisto.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicação de métodos quimiométricos aos resultados das análises químicas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) de constituintes, orgânicos e inorgânicos, do subproduto líquido de processo industrial proveniente de indústria petroquímica, para auxiliar no estudo e caracterização deste material.
  
- Identificar através da Análise de Componentes Principais e Análise de Agrupamento Hierárquico, possíveis interações, influências e, ou, correlações entre os constituintes do subproduto líquido de processo industrial, que possam sugerir a redução dos parâmetros analisados necessários para a caracterização deste material.
  
- Interpretar o processo de sorção desenvolvido pelo subproduto sólido de processo industrial frente as soluções preparadas com adição de fenol padrão e soluções de subproduto líquido de processo industrial, com o auxílio dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. AMOSTRAS

#### 4.1.1. Subproduto Líquido do Processo Industrial - SLPI

As amostras de SLPI foram coletadas no Módulo Industrial da Superintendência da Industrialização do Xisto, no município de São Mateus do Sul - PR, em dezembro de 2005, janeiro, março e abril de 2006, gerando 18 amostras, sendo cinco no mês dezembro, cinco no mês de janeiro, quatro no mês de março e quatro no mês de abril.

Cada amostra foi constituída por quatro coletas individuais de 50 L de SLPI realizadas em horários distintos durante o dia. As quatro coletas diárias foram misturadas em recipiente de 200 L, homogeneizadas, fracionadas e, posteriormente, analisadas quanto aos constituintes orgânicos e inorgânicos e testes de sorção.

#### 4.1.2. Subproduto Sólido do Processo Industrial - SSPI

As amostras de SSPI foram coletadas no Módulo Industrial da Superintendência da Industrialização do Xisto, no município de São Mateus do Sul - PR, em agosto, outubro e dezembro de 2005, janeiro, fevereiro e março de 2006. Em cada mês de amostragem foram coletadas, em dias alternados, 5 amostras de 1 kg de material diretamente da esteira transportadora, perfazendo um total de aproximadamente 30 kg de amostra.

Uma parte do material sólido coletado foi enviada para análise dos constituintes orgânicos e inorgânicos. Outra parte do material foi seca a temperatura ambiente e, posteriormente, triturada em triturador de mandíbula até perfazer a quantia de 1,00 Kg de material para cada uma das três faixas de granulometrias: 0,05 mm a 0,35 mm, 0,35 mm a 1,19 mm e 1,19 mm a 2,36 mm, classificadas pela utilização de peneiras de 8 a 36 MESH, e armazenada em frascos de polipropileno para os testes de sorção.

## 4.2. ANÁLISES

### 4.2.1. Componentes Inorgânicos

A quantificação de elementos inorgânicos: Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Se, Si, Sn, Te, Ti, V e Zn, foi realizada no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA), do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

As análises destas espécies químicas foram realizadas em triplicata por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

A abertura das amostras de SLPI e SSPI foi realizada diretamente no digestor de microondas com sistema fechado elaborado pelo próprio LAQIA, e acoplado aos sistemas de análises (ICP-OES-MS).

O ICP (plasma indutivamente acoplado) é formado por uma mistura de íons e elétrons mais ou menos equivalentes, que se formam quando um fluxo de argônio é submetido a uma descarga elétrica e é mantido por um potencial de rádio - frequência aplicado a mesma região. Esse processo libera calor produzindo altas temperaturas (6000 e 10000 K). Devido à alta temperatura do plasma, o aerossol é seco e os compostos químicos nele contidos são atomizados, e esses são ionizados pelos íons de argônio presente (SKOOG *et al.*, 2002).

A técnica de OES (espectrometria de emissão ótica) é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. A excitação da espécie ocorre quando seus elétrons mais externos têm seu nível de energia aumentado, passando do estado fundamental para o excitado, devido a colisão com elétrons ou íons argônio existentes no plasma. O elétron não é estável em níveis mais altos de energia, portanto retorna ao seu estado fundamental, emitindo a energia que foi absorvida, sob a forma de energia luminosa (SKOOG *et al.*, 2002).

A técnica de MS (espectrometria de massa) é baseada na separação e posterior contagem de íons formados quando o aerossol, resultante da nebulização de uma solução, atravessa um plasma de argônio. É uma técnica multielementar e extremamente sensível, sendo a sensibilidade para cada elemento essencialmente uma função de sua primeira energia de ionização. A separação dos íons é feita eletronicamente, através da razão  $m/z$ , onde  $m$  é a massa do íon e  $z$  a sua carga (SKOOG *et al.*, 2002).

#### 4.2.2. Componentes Orgânicos

A quantificação de compostos orgânicos: estireno, cresóis totais, benzeno, cianeto, tolueno, etil-benzeno, o-xileno, m,p-xileno, 2,4-dimetil-fenol, fenol, 2-metil-fenol, 4-metil-fenol, pentaclorofenol, 2-metil-4,6-dinitrofenol, 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 4-cloro-3-metilfenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,4,5-triclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, acenaftileno, fluoreno, antraceno, benzo(g,h,i)perileno, fenantreno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3,cd)pireno, pireno, antraceno, fluoranteno, naftaleno e benzo(a)antraceno), foi realizada no laboratório BIOAGRI Ambiental, Piracicaba - SP.

A determinação dos compostos orgânicos foi realizada segundo as metodologias EPA SW 846 - 8270C, EPA SW 846 - 8260B, EPA 846 - 5021 e SMEWW 6410B, que compreendem a análise de compostos orgânicos por cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS) utilizando técnicas de extração líquido-líquido para matrizes líquidas e de *headspace* para matrizes sólidas.

A GC (cromatografia gasosa) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A fase estacionária é um filme líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (cromatografia gás - líquido com coluna empacotada ou recheada) ou sobre a própria parede do tubo (cromatografia gasosa de alta resolução) em coluna capilar (SKOOG *et al.*, 2002).

#### 4.2.3. Análises Quimiométricas

A análise de componentes principais (ACP) e análise de agrupamento hierárquico (AAH) foram realizadas utilizando-se o software PLS-toolbox 1.5, que opera em ambiente MATLAB<sup>R</sup> v.6.5. A matriz de dados utilizada foi composta pelos valores de concentração autoescaladas dos constituintes inorgânicos (Al, As, B, Ca, Cl, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, P, S, Se, e Zn) e orgânicos (cresóis, tolueno, fenol, 2,4-dimetilfenol, 2-metilfenol e 4-metilfenol), presentes nas 18

amostras de SLPI coletadas nos meses de dezembro de 2005, janeiro, março e abril de 2006.

#### 4.3. MATERIAIS E REAGENTES

As soluções-padrão de fenol, denominadas como soluções sintéticas de fenol, foram preparadas utilizando-se fenol PA, PM 94,11, ponto de congelamento mínimo 40,5°C. Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada e vidraria analítica, incluindo balões, buretas e pipetas volumétricas previamente calibradas.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico PA.

#### 4.4. EQUIPAMENTOS

Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica digital Scientech AS 210 ( $\pm 0,0001$ ).

Os espectros de absorção na região do ultra violeta visível (UV-VIS) foram adquiridos em espectrofotômetro Shimadzu 2410 PC, utilizando-se o software UVPC v.3.91 (Shimadzu) e células de quartzo com 1,00 cm de caminho óptico (Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná - DQ/UFPR).

As análises de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) foram feitas utilizando-se o método de combustão catalítica sob atmosfera de oxigênio em equipamento Shimadzu TOC-5000 Analyser para Análise de Carbono Orgânico (Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade Federal do Paraná – DHS/UFPR).

Este método consiste em converter todo o carbono presente em uma alíquota da amostra em dióxido de carbono, onde o teor de carbono presente na amostra é proporcional a concentração de dióxido de carbono formado.

Em seguida, outra alíquota idêntica da amostra é acidificada com ácido clorídrico que converte apenas o carbono constituinte de compostos inorgânicos em dióxido de carbono, obtendo-se deste modo o teor de carbono inorgânico. A diferença entre o teor de carbono total e inorgânico é considerada como o teor de carbono orgânico presente na amostra (SKOOG *et al.*, 2002).

## 4.5. DETERMINAÇÃO DE FENOL

### 4.5.1. Método Colorimétrico com 4-Aminoantipirina

A padronização e análise do fenol foram baseadas na metodologia do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (EATON *et al.*, 1995; APHA, 1995).

Primeiramente, a solução sintética de fenol usada nos experimentos foi preparada com concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de fenol utilizando água deionizada.

Para padronizar a solução sintética de fenol, uma alíquota de  $25,00 \pm 0,03$  mL desta solução foi adicionada a  $25,00 \pm 0,03$  mL de solução de bromato/brometo de potássio preparada analiticamente com  $1,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KBrO}_3$  e excesso de  $\text{KBr}$ . Ao acidificar a solução com ácido clorídrico concentrado ocorre a formação de bromo proporcional a massa de bromato utilizada. O bromo produzido reage com o fenol em solução formando o tribromofenol, conforme as equações:



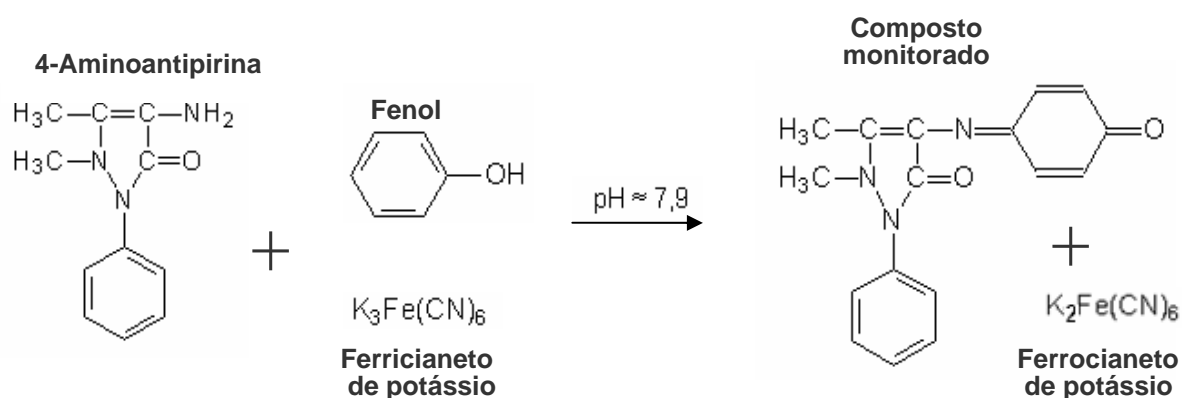
O excedente de bromo em solução, após reação com fenol, é conhecido pela adição de iodeto de potássio, seguida por titulação do iodo liberado, com solução de tiosulfato de sódio, previamente padronizado com iodato/iodeto de potássio, utilizando como indicador solução de amido.



A concentração de fenol em solução é calculada como a diferença entre a quantidade de bromo total, proveniente da adição de brometo/bromato de potássio, e a quantidade de bromo restante em solução, quantificado após a adição de iodeto de potássio e posterior titulação do iodo formado com o tiosulfato de sódio.



Em seguida, utilizando a solução de fenol padronizada, uma curva analítica foi preparada com uma série de soluções de 80 mL contendo 0,10 mg, 0,20 mg, 0,30 mg, 0,40 mg e 0,50 mg de fenol, respectivamente. Então, o pH de cada solução fenólica foi ajustado a  $7,9 \pm 0,1$  com hidróxido de amônio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e tampão fosfato pH 6,9. O volume da solução foi corrigido com o auxílio de balão volumétrico para  $100,00 \pm 0,08 \text{ mL}$ . A seguir, adicionou-se  $1,00 \pm 0,01 \text{ mL}$  de solução de 4-aminoantipirina  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,00 \pm 0,01 \text{ mL}$  de solução de ferricianeto de potássio  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ . Aguardou-se 15 minutos para desenvolvimento de cor (formação do composto monitorado), conforme a reação representada na Figura 11, onde o ferricianeto oxida o fenol, para posterior reação com a 4-aminoantipirina formando um composto pertencente ao grupo antipirina.



**FIGURA 11.** REAÇÃO DE OXIDAÇÃO/REDUÇÃO DE FENOL E FERRICIANETO DE POTÁSSIO NA PRESENÇA DE 4-AMINO-2,3-DIMETIL-1-FENIL-3-PIRAZOL-5-ONA (4-AMINOANTIPIRINA).

A absorvância do composto formado foi medida no comprimento de onda em 510 nm e, posteriormente, comparada a curva analítica. O método analítico com 4-aminoantipirina determina fenol, fenóis orto ou para-substituídos em que o substituinte é um grupo carboxílico, metoxílico, sulfônico, porém não determina os fenóis, para-substituídos nos quais o substituinte é um grupo alquílico, arílico, nítrico, benzílico, nitroso ou aldeídico, nem os fenóis meta substituídos.

As amostras provenientes dos sistemas de sorção preparados com SLPI, inicialmente foram acidificadas a pH inferior a 5,0 com solução de ácido fosfórico 1:9 e destiladas.

Uma alíquota (em média 10 mL) do destilado obtido (pH  $\approx$  6,0) contendo fenóis foi diluída, para a faixa de concentração da curva analítica, o pH ajustado para  $7,9 \pm 0,1$  com hidróxido de amônio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e tampão fosfato pH 6,9. O volume da solução foi corrigido com o auxílio de balão volumétrico para  $100,00 \pm 0,08 \text{ mL}$ . A seguir adicionou-se  $1,00 \pm 0,01 \text{ mL}$  de solução de 4-aminoantipirina  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,00 \pm 0,01 \text{ mL}$  de solução de ferricianeto de potássio  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ . Aguardou-se 15 minutos e, decorrido este tempo, a absorvância foi medida em 510 nm.

Para todas as análises realizadas um teste em “branco” foi preparado da mesma forma que as demais amostras, sem a adição de SLPI, para assegurar eventuais correções nos resultados obtidos, devido a perda ou ganho de analíto durante os procedimentos.

#### 4.5.2. Método Espectrofotométrico na Região do Ultravioleta (UV)

Para esta análise, inicialmente, foi construída uma curva analítica empregando-se uma série de soluções de  $100,00 \pm 0,08 \text{ mL}$ , contendo 0,97 mg, 1,94 mg, 2,91 mg, 3,88 mg, 4,88 mg e 5,82 mg de fenol, respectivamente, a partir da solução sintética de fenol descrita no item anterior.

A análise foi aplicada para quantificação de fenol (hidroxibenzeno) em amostras preparadas sinteticamente com concentração superior a  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de fenol e filtradas em membrana  $0,45 \mu\text{m}$  de porosidade. A absorvância das soluções foi medida no comprimento de onda de 270 nm, que refere-se a banda B de absorção do fenol (SILVERSTEIN *et al.*, 1979) e, posteriormente, determinada a concentração de fenol.

Para todas as análises realizadas um teste em “branco” foi preparado da mesma forma que as demais amostras, sem a adição de fenol, para assegurar eventuais correções nos resultados obtidos, devido a perda ou ganho de analíto durante os procedimentos.

## 4.6. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

### 4.6.1. Estudo da Sorção Desenvolvida pelo Subproduto Sólido

Para estudar a sorção do SSPI, utilizou-se como modelo de sorbato o fenol (hidroxibenzeno), por ser uma substância conhecida e de fácil obtenção em grau analítico. Além do fato da adsorção de compostos fenólicos, especialmente fenóis, ser uma das aplicações para sorção mais estudadas em fase líquida, (FERNANDES, 2005).

#### 4.6.1.1. Quantificação da sorção

Para quantificar a sorção por SSPI, foi utilizado o método de quantificação indireto, apropriado para sorções de 10 a 50 % da substância de interesse (OECD, 2000). Este método consiste em analisar a quantidade de fenol remanescente em solução após o período de sorção, obtendo-se a massa de fenol sorvido, pela diferença entre a concentração inicial de fenol em solução e a concentração de fenol em solução medida para cada amostra decorrido o tempo destinado a sorção.

#### 4.6.1.2. Método de determinação de fenol

A determinação de fenol em solução foi realizada aplicando-se as técnicas descritas nos itens 4.5.1, 4.5.2 e por carbono orgânico dissolvido. Uma comparação entre as performances de cada técnica analítica foi efetuada utilizando  $200,00 \pm 0,10$  mL de solução de fenol  $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ , em contato com  $10,0000$  g de SSPI de granulometria inferior a  $0,35$  mm durante  $12$  h, após separação das fases sólida e líquida por filtração em membrana de celulose com porosidade  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ .

Todos os ensaios de sorção foram conduzidos em duplicatas em erlenmeyers de  $250$  mL vedados com filme plástico e mantidos sob agitação constante em agitador tipo “mesa” a temperatura ambiente ( $22 \pm 3^\circ\text{C}$ ).

#### 4.6.1.3. Tempo de equilíbrio

Para identificar o tempo de equilíbrio, ensaios cinéticos foram realizados utilizando  $200,00 \pm 0,10$  mL de solução de fenol  $50,00 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10,0000$  g de

SSPI com granulometria inferior a 0,35 mm e  $\text{pH} \approx 7,2 \pm 0,1$ . O sistema foi monitorado continuamente pelo método espectrofotométrico na região do ultravioleta (UV), descrito no item 4.5.2, até que a concentração de fenol em solução se estabilizasse, não mais diminuindo. Os experimentos cinéticos são importantes, pois vão descrever o tempo necessário para os adsorventes atingirem o equilíbrio, nas condições de estudo.

#### 4.6.1.4. Granulometria do subproduto sólido de processo industrial

Para avaliar a influencia proporcionada pela granulometria de SSPI no sistema de sorção, ensaios utilizando  $200,00 \pm 0,10$  mL de solução  $50,00 \text{ mg L}^{-1}$  de fenol e 10,0000 g de SSPI com granulometria nas faixas de 0,05 - 0,35 mm, 0,35 - 1,19 mm e 1,19 mm - 2,35 mm, respectivamente, e  $\text{pH} \approx 7,4 \pm 0,1$ , foram realizados em sistema fechado e sob agitação constante por 12 h e analisados pelo método espectrofotométrico na região do ultravioleta (UV), descrito no item 4.5.2.

#### 4.6.1.5. Volume de solução, massa de subproduto sólido e pH

Para selecionar o volume de solução, massa de SSPI e o pH do sistema foi realizado planejamento fatorial  $2^3$  (BARROS NETO *et al.*, 2001). Os níveis (valores escolhidos para as variáveis analisadas) inferiores e superiores foram selecionados conforme norma técnica para adsorção por solos (OECD, 2000), que sugere razão entre massa de adsorvente e volume de solução de 1/5 a 1/25 e pH próximo ao dos solos naturais, em torno de 7.

Os ensaios foram preparados com soluções sintéticas de fenol de concentração  $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ , granulometria de SSPI na faixa de 0,35 - 1,19 mm e tempo de equilíbrio de 32 h. Todas as possíveis combinações entre os níveis escolhidos para cada fator (volume, massa e pH) estudados são mostradas na Tabela 2.

**TABELA 2.** COMBINAÇÕES POSSÍVEIS ENTRE OS NÍVEIS DE CADA FATOR UTILIZADO NO PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$ .

Ensaio	Volume solução (mL)	Massa SSPI (g)	pH
1	50,00 ± 0,05	5,0000	5,0 ± 0,1
2	50,00 ± 0,05	5,0000	9,0 ± 0,1
3	200,00 ± 0,10	5,0000	5,0 ± 0,1
4	200,00 ± 0,10	5,0000	9,0 ± 0,1
5	50,00 ± 0,05	10,0000	5,0 ± 0,1
6	50,00 ± 0,05	10,0000	9,0 ± 0,1
7	200,00 ± 0,10	10,0000	5,0 ± 0,1
8	200,00 ± 0,10	10,0000	9,0 ± 0,1

#### 4.6.1.6. Coeficiente de distribuição K

Ensaios em lote foram realizados para quantificar a distribuição do sorbato (fenol) entre a solução e o adsorvente, SSPI, através coeficiente de distribuição.

Os ensaios consistiram em misturar massas apropriadas de SSPI (10,0000 g), de granulometria controlada (0,35 - 1,19 mm), a soluções de fenol (200,00 ± 0,10 mL), com concentrações variadas e conhecidas (25,04 mg L<sup>-1</sup>, 50,27 mg L<sup>-1</sup>, 99,12 mg L<sup>-1</sup>, 248,98 mg L<sup>-1</sup>, 495,40 mg L<sup>-1</sup> e 742,59 mg L<sup>-1</sup>), em um recipiente fechado. Após um determinado período de agitação (32 h), suficiente para que ocorram as interações entre o SSPI e o fenol, realizou-se a separação entre as fases sólida e líquida por filtração a vácuo em membrana de celulose de porosidade 0,45 µm.

Após a separação, a solução foi analisada por espectrofotometria UV na região de 270 nm, descrita no item 4.5.2. A quantidade de fenol sorvido pelo SSPI é admitida como sendo a diferença entre a concentração inicial (antes do contato com o SSPI) e a concentração do fenol depois do período de agitação, corrigido o valor encontrado para amostra teste (prova em branco) submetida as mesmas condições.

Os resultados desses ensaios foram expressos em gráficos que relacionam a massa sorvida por unidade de massa de sólidos secos e a

concentração do soluto na solução, após o equilíbrio. Os modelos de isothermas utilizados para analisar o sistema foram os de Freundlich e Langmuir.

#### 4.6.1.7. Dessorção do fenol sorvido em subproduto sólido

Para estimar a dessorção de fenol por SSPI foram realizados ensaios utilizando soluções preparadas com 10,0000 g de SSPI de granulometria na faixa de 0,35 - 1,19 mm, 200,00 ± 0,10 mL de solução 50,00 mg L<sup>-1</sup> de fenol e pH ≈ 7,2 ± 0,1, mantidas sob agitação por 32 h. Decorrido esse tempo, estimado para a sorção do fenol em solução, o sistema foi filtrado em membrana 0,45 µm, a fase líquida foi novamente analisada conforme descrito no item 4.5.2, e determinada a massa de fenol sorvido.

A fase sólida foi transferida analiticamente para outro recipiente, ao qual adicionou-se 50,00 ± 0,05 mL de água destilada e iniciou-se a agitação por mais 32 h. Decorrido, desta vez, o tempo estimado para a dessorção e realizada a separação das fases por filtração em membrana 0,45 µm, a solução foi analisada na região do ultravioleta conforme descrito no item 4.5.2, e determinada a massa de fenol dessorvido.

#### 4.6.2. Estudo da Sorção de Compostos Fenólicos por Subproduto Sólido

##### 4.6.2.1. Quantificação da sorção

Para quantificar a sorção de compostos fenólicos presentes no SLPI por SSPI, novamente, foi escolhido o método indireto, apropriado para sorções de 10 à 50 % da substância de interesse (OECD, 2000). Este método consiste em analisar a quantidade de compostos fenólicos remanescente em solução após o período de sorção, obtendo-se a massa de compostos fenólicos sorvidos, pela diferença entre a concentração inicial de compostos fenólicos em solução e a concentração de compostos fenólicos em solução registrada para cada amostra decorrido o tempo destinado a sorção.

##### 4.6.2.2. Método de determinação de compostos fenólicos

Inicialmente, para observar as possíveis regiões de absorvâncias apresentadas pelo SLPI, um teste foi realizado diluindo-se uma amostra bidestilada deste subproduto de 1,00 ± 0,01 mL com água deionizada para

200,00 ± 0,10 mL e, então, realizada análise espectroscópica na região do UV-VIS (200 nm a 900 nm)

Para determinar os compostos fenólicos em solução, optou-se pelo método colorimétrico com a 4-aminoantipirina, descrita no item 4.5.1. Para avaliar a reprodutibilidade da determinação de compostos fenólicos em solução por este método, foram utilizadas três alíquotas de SLPI. As alíquotas contendo volumes diferentes de SLPI: 0,25 ± 0,01 mL, 0,50 ± 0,01 mL e 1,00 ± 0,01 mL, respectivamente, foram preparadas e analisadas conforme descrito no item 4.5.1.

Todos os ensaios de sorção foram conduzidos em duplicatas em erlenmeyers de 250 mL vedados com filme plástico e mantidos sob agitação constante em agitador tipo “mesa” a temperatura ambiente (22 ± 3°C).

#### 4.6.2.3. Condições experimentais do sistema de sorção

Para estudar a sorção de compostos fenólicos presentes no SLPI por SSPI, optou-se por utilizar valores de concentração de fenol, volume de solução, pH, massa e granulometria de SSPI, que apresentaram melhor eficiência para a sorção de fenol por SSPI de soluções sintéticas, apresentados na Tabela 3, a seguir.

**TABELA 3.** FATORES E VALORES UTILIZADOS PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO SLPI ESTIMADOS POR SORÇÃO DE FENOL DE SOLUÇÕES SINTÉTICAS POR SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL.

Fatores	Valores
Concentração de compostos fenólicos ( $C_i$ )	50,00 mg L <sup>-1</sup>
Volume de solução ( $V_0$ )	200,00 ± 0,10 mL
pH	7,5 ± 0,2
Massa de SSPI ( $m_{sor}$ )	10,0000 g
Granulometria do SSPI (gran)	0,35 - 1,19 mm

#### 4.6.2.4. Tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio foi estimado por experimentos conduzidos em sistema fechado e sob agitação constante, para favorecer ao máximo os fenômenos de sorção entre os constituintes do SLPI e o SSPI. Os ensaios foram realizados utilizando  $9,00 \pm 0,02$  mL de SLPI, 10,0000 g de SSPI com granulometria 0,35 - 1,19 mm,  $191,00 \pm 0,10$  mL de água destilada e pH  $7,4 \pm 0,1$ , sendo o sistema monitorado continuamente pelo método colorimétrico com 4-aminoantipirina, descrito no item 4.5.1, até que a concentração de compostos fenólicos em solução se estabilizasse, não mais diminuindo.

#### 4.6.2.5. Coeficiente de distribuição K

Ensaio em batelada a temperatura ambiente ( $22 \pm 3^\circ\text{C}$ ) foram realizados para estimar a sorção de compostos fenólicos. Os ensaios consistiram em misturar massas apropriadas de SSPI (10,0000 g), de granulometria controlada (0,35 - 1,19 mm), a soluções de SLPI ( $200,00 \pm 0,10$  mL), com concentrações variadas e conhecidas ( $10,25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $22,43 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $43,06 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $55,80 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $62,17 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $73,12 \text{ mg L}^{-1}$  e  $88,61 \text{ mg L}^{-1}$ ), em um recipiente fechado.

Após um determinado período de agitação (24 h), suficiente para que ocorressem as reações físico-químicas entre o SSPI e os compostos fenólicos presentes no SLPI, realizou-se a separação entre as fases sólida e líquida por filtração a vácuo em membrana de celulose de porosidade  $0,45 \mu\text{m}$ .

Após a separação, a solução foi analisada por espectroscopia UV-VIS na região de 510 nm descrita no item 4.5.1, sendo as amostras diluídas por um fator de 10 para se enquadrarem na curva analítica. A quantidade de compostos fenólicos sorvida pelo SSPI é admitida como sendo a diferença entre a concentração inicial (antes do contato com o SSPI) e a concentração do SLPI depois do período de agitação, corrigido o valor encontrado para amostra teste (prova em branco) submetida as mesmas condições.

Os resultados desses ensaios foram expressos em gráficos que relacionam a massa sorvida por unidade de massa de sólidos secos e a concentração do soluto na solução, após o equilíbrio. Os modelos de isotermas utilizados para analisar o sistema foram os de Freundlich e Langmuir.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

#### 5.1.1. Subproduto Sólido de Processo Industrial - SSPI

O resultado da análise química dos elementos inorgânicos e dos compostos orgânicos presentes no SSPI são mostrados na Tabela do Anexo 01, onde se encontram as concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) das espécies químicas analisadas por ICP-OES-MS e GC-MS, conforme descrito no item 4.2.

A análise destes resultados permitiu observar que as espécies químicas telúrio, pentaclorofenol, 2-metil-4,6-dinitrofenol, 2-clorofenol; fenol, 2,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 4-cloro-3-metilfenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,4,5-triclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol, 2-metilfenol, 4-metilfenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, acenaftileno, fluoreno, antraceno, benzo(g,h,i)perileno, fenantreno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3,cd)pireno, pireno, antraceno, fluoranteno, naftaleno, benzo(a)antraceno, cresóis totais, estireno e cianeto, apresentaram, para todas as amostras de SSPI, concentrações abaixo do limite de detecção para a técnica de análise empregada (ICP-OES-MS e GC-MS).

PIANARO *et al.* (2005) realizaram determinação mineralógica do SSPI por difração de raios X (SHIMADZU D 6000), constatando de uma forma geral, que esse material caracteriza-se por ser constituído pelos argilominerais illita, caulinita, quartzo e “gismondine”, a qual corresponde a forma hidratada da anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), além de um alto teor de carbono e, consideraram também, a existência de pirita e óxido de ferro os quais não foram detectados por difração de raios X devido a sobreposição de picos em relação as fases majoritárias.

Na Tabela 4 é mostrada a constituição mineralógica, identificada por difração de raios X, do SSPI informada por PIANARO *et al.*, 2005 e MACHADO e MIOTTO, 2006.

**TABELA 4.** COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL - SSPI (ADAPTADO de <sup>a</sup> PIANARO *et al.*, 2005; <sup>b</sup> ADAPTADO DE MACHADO E MIOTTO, 2006).

Constituintes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
SSPI (%)	57,5 <sup>a</sup>	12,1 <sup>a</sup>	8,3 <sup>a</sup>	1,5 <sup>a</sup>	1,6 <sup>a</sup>	1,5 <sup>a</sup>	2,0 <sup>a</sup>
	56,1 <sup>b</sup>	13,9 <sup>b</sup>	6,4 <sup>b</sup>	2,6 <sup>b</sup>	2,1 <sup>b</sup>	1,6 <sup>b</sup>	2,9 <sup>b</sup>

#### 5.1.2. Subproduto Líquido de Processo Industrial - SLPI

Os resultados das análises químicas dos elementos inorgânicos e dos compostos orgânicos presentes no SLPI são mostrados na Tabela do Anexo 02, onde se encontram as concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) das espécies químicas analisadas por ICP-OES-MS e GC-MS, conforme descrito no item 4.2.

A análise destes resultados permitiu as seguintes observações:

I) As espécies químicas Ag, Cd, Mo, Sn, pentaclorofenol, 2-metil-4,6-dinitrofenol, 2-clorofenol; 2,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 4-cloro-3-metilfenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,4,5-triclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, acenaftileno, fluoreno, antraceno, benzo(g,h,i)perileno, fenantreno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3,cd)pireno, pireno, antraceno, fluoranteno, naftaleno e benzo(a)antraceno, apresentaram, para todas as amostras de SLPI, concentrações abaixo do limite de detecção para técnica de análise empregada (ICP-OES-MS e GC-MS).

II) As espécies químicas Co (0,1 à 0,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Cr (1,2 à 3,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Li (0,2 à 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Pb (1,0 à 2,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Te (1,6 à 3,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Ti (16,7 à 181,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), etilbenzeno (1,6 à 69,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e o-xileno (1,0 à 24,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), foram identificadas e quantificadas nas 4 amostras coletadas no mês de abril, sendo que não foi realizada análise de o-xileno para a amostra abr/27. Para as outras amostras, as concentrações destas espécies químicas ficaram abaixo do limite de detecção, (0,03; 1,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 1,0 e 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente), para a técnica de análise empregada (ICP-OES-MS e GC-MS).

III) Algumas espécies químicas foram identificadas e quantificadas apenas em determinadas amostras, como é o caso do Cu, presente somente nas amostras do mês de janeiro (5,6 à 9,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e na amostra abr/27 (28,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ); do Ni encontrado somente nas amostras do mês de março (2,0 à 3,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e abril (1,2 à 14,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ); do benzeno encontrado apenas nas amostras do mês de dezembro (3,0 à 7,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e; do m,p-xileno encontrado nas amostras jan/16 (7,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), abr/25 (3,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e abr/26 (39,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), apresentando para as outras amostras concentrações abaixo do limite de detecção (Cu = 0,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Ni = 0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; benzeno = 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; m,p-xileno = 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; respectivamente), para técnica de análise empregada (ICP-OES-MS e GC-MS).

IV) A espécie química cresol não foi analisada na amostra mar/23, a espécie química 4-metilfenol não foi analisada na amostra mar/21 e a espécie química Si não foi analisada nas amostras dos meses de março e abril.

V) A concentração de determinadas espécies químicas informada para as amostras dez/01 (Al = 0,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), abr/27 (Cu = 28,05  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), abri/26 (Ni = 14,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e dez/01 (V = 10,69  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), são muito diferentes quando comparadas com as concentrações máximas e mínimas para as demais amostras (Al = 16,3 à 65,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Cu = 0,7 à 9,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Ni = 1,2 à 3,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; V = 0,1 à 2,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), fato que sugere problemas no preparo das amostras ou análise das espécies químicas citadas.

## 5.2. ANÁLISES QUÍMIOMÉTRICAS

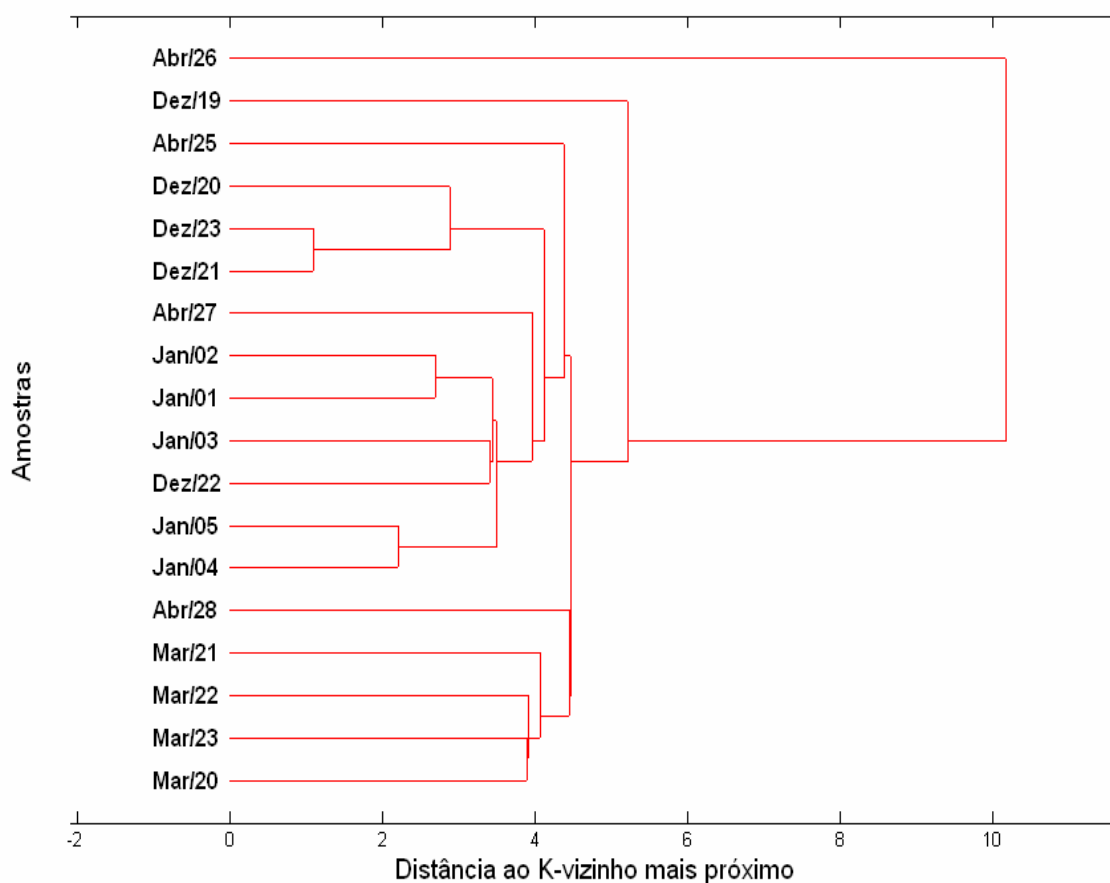
Para auxiliar na interpretação dos resultados gerados pelas análises químicas, realizadas no SLPI, foi utilizada a análise de agrupamento hierárquico (AAH) e análise de componentes principais (ACP).

As espécies químicas que apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção para todas as amostras; as espécies químicas detectadas apenas no mês de abril (Co, Cr, Li, Pb, Te, Ti, etilbenzeno e o-xileno); a espécie química Ni detectada apenas nos meses de março e abril; a espécie química m,p-xileno detectada apenas nos meses de janeiro e abril; a espécie química benzeno detectada apenas no mês de dezembro; a espécie química Cu detectada apenas nas amostras de janeiro, mar/23 e abr/27; a espécie química V não detectada no

mês de janeiro e, a espécie química Si não analisada nos meses de março e abril, foram excluídas para a realização do estudo quimiométrico (AAH e ACP).

A utilização da análise de agrupamentos hierárquicos (AAH), apresentada no dendograma da Figura 12, auxilia na identificação de grupos de amostras bem como similaridades entre elas.

A interpretação de um dendograma de distâncias entre amostras, é realizada em função de que as amostras próximas devem ter valores semelhantes para as espécies químicas medidas, portanto, quanto maior a proximidade entre as medidas relativas às amostras, maior a similaridade entre elas.



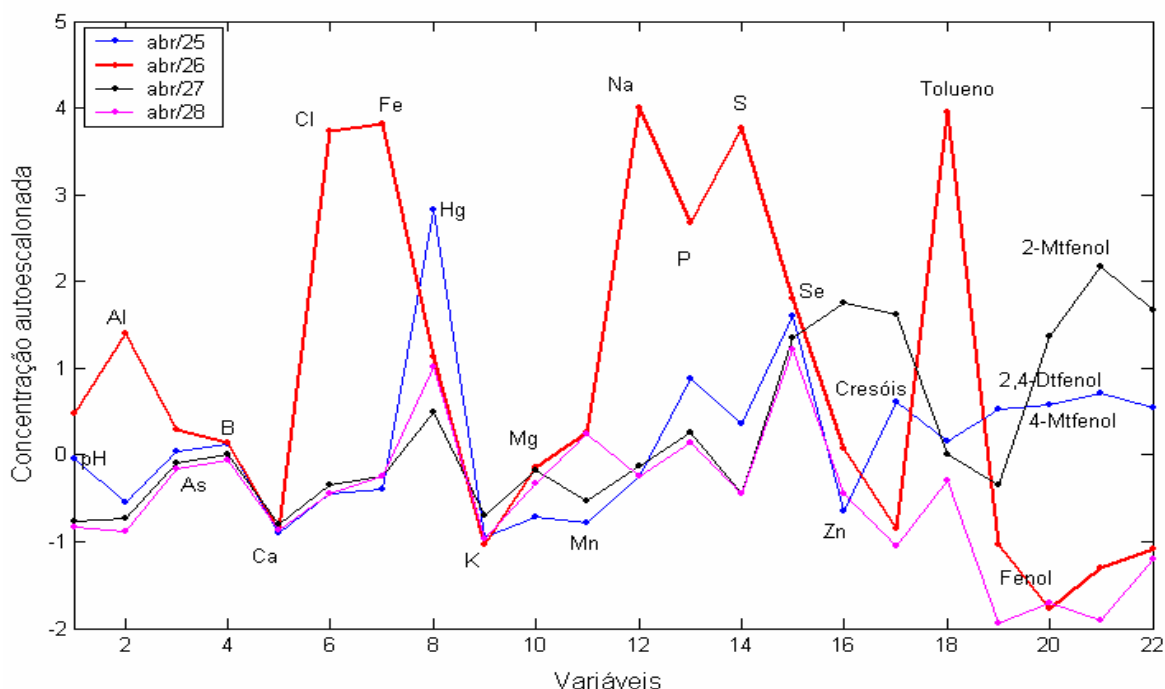
**FIGURA 12.** DENDOGRAMA DO AGRUPAMENTO DAS 18 AMOSTRAS POR DISTÂNCIA AO K-VIZINHO MAIS PRÓXIMO, UTILIZANDO AS CONCENTRAÇÕES AUTOESCALADAS DAS 22 ESPÉCIES QUÍMICAS PARA CARACTERIZAR CADA AMOSTRA.

Conforme observado neste dendograma, Figura 12, as 18 amostras estão agrupadas em função do mês de coleta, com exceção das amostras dez/22 e as amostras do mês de abril, que apresentaram maiores diferenças.

A amostra abr/26 apresenta maior distância em relação as outras amostras, indicando comportamento anômalo em relação às demais amostras.

Esse comportamento anômalo apresentado pela amostra abr/26 é causado pelo aumento nas concentrações das espécies químicas: Al ( $61,18 \mu\text{g L}^{-1}$ ); Cl ( $10175,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ); Fe ( $516,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ); Na ( $371400,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ); P ( $291,8 \mu\text{g L}^{-1}$ ); S ( $2594450,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ); tolueno ( $1047,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), as quais são muito diferentes quando comparadas com as concentrações máximas e mínimas, respectivamente, para as demais amostras deste mês (Al =  $20,13$  à  $26,35 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Cl =  $1056,8$  à  $1284,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Fe =  $64,46$  à  $81,78 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Na =  $4127,0$  à  $14780,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; P =  $90,5$  à  $149,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ; S =  $88473,5$  à  $572312,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; tolueno =  $14,0$  à  $124,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

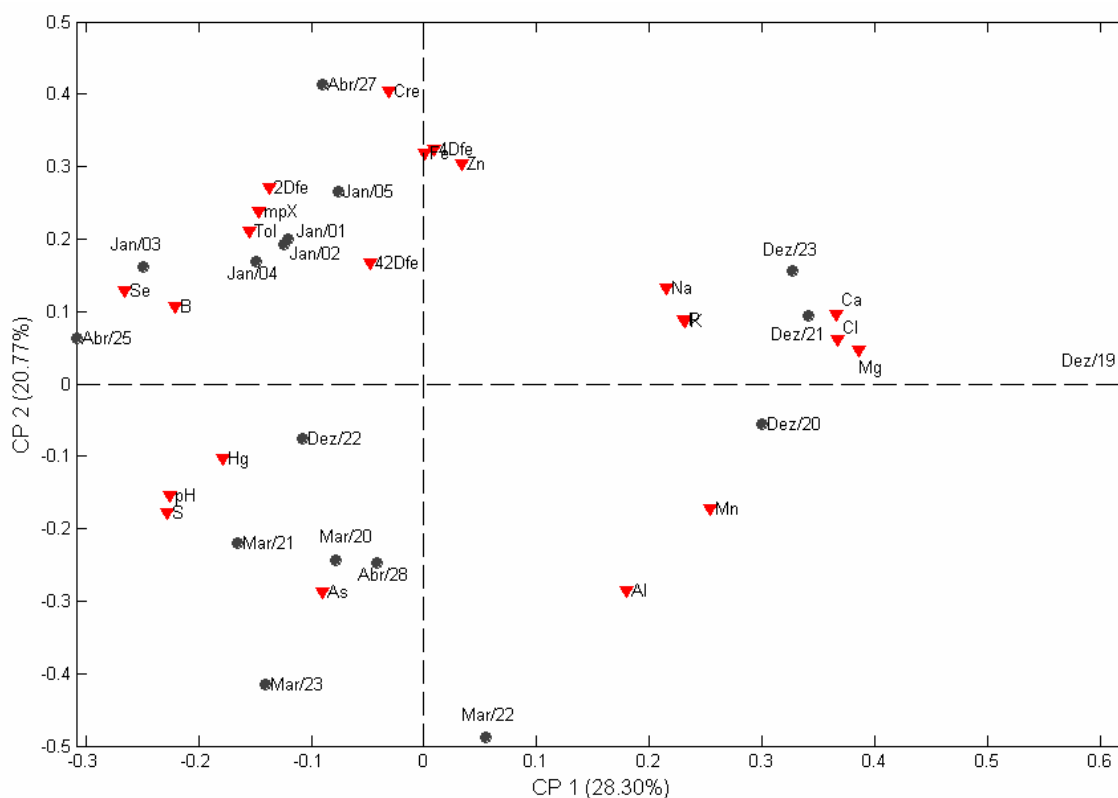
Essa discrepância pode ser observada no gráfico dos valores das concentrações (autoescaladas) em função das espécies químicas analisadas, como mostrado na Figura 13 a seguir.



**FIGURA 13.** CONCENTRAÇÕES AUTOESCALADAS DAS 22 ESPÉCIES QUÍMICAS ANALISADAS PARA AS 4 AMOSTRAS DO MÊS DE ABRIL.

A amostra anômala (abr/26) foi excluída para Análise de Componentes Principais.

No gráfico da Figura 14, observam-se os *scores* e *loadings* da CP2 vs CP1 (item 2.4.1.) onde estão distribuídas as 17 amostras e as 22 espécies químicas responsáveis pela separação e, ou, agrupamento entre estas amostras, formando três grupos principais conforme os meses de coleta, dezembro, janeiro e março.



**FIGURA 14.** GRÁFICO DOS SCORES E LOADINGS DA CP2 vs CP1 DE 17 AMOSTRAS DE SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL UTILIZANDO 22 ESPÉCIES QUÍMICAS PARA CARACTERIZAR CADA AMOSTRA.

A primeira componente principal separa as amostras do mês de dezembro, com exceção da amostra dez/22, das demais amostras. As espécies químicas com maior peso para esta separação são: Ca (789,2 à 1352,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Cl (1926,7 à 4130,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Mg (401,0 à 653,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Mn (4,3 à 14,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), com maiores concentrações para este mês em relação aos outros meses [Ca (39,4 à 357,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Cl (903,9 à 1513,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Mg (107,5 à 201,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Mn (2,1 à 5,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ ,

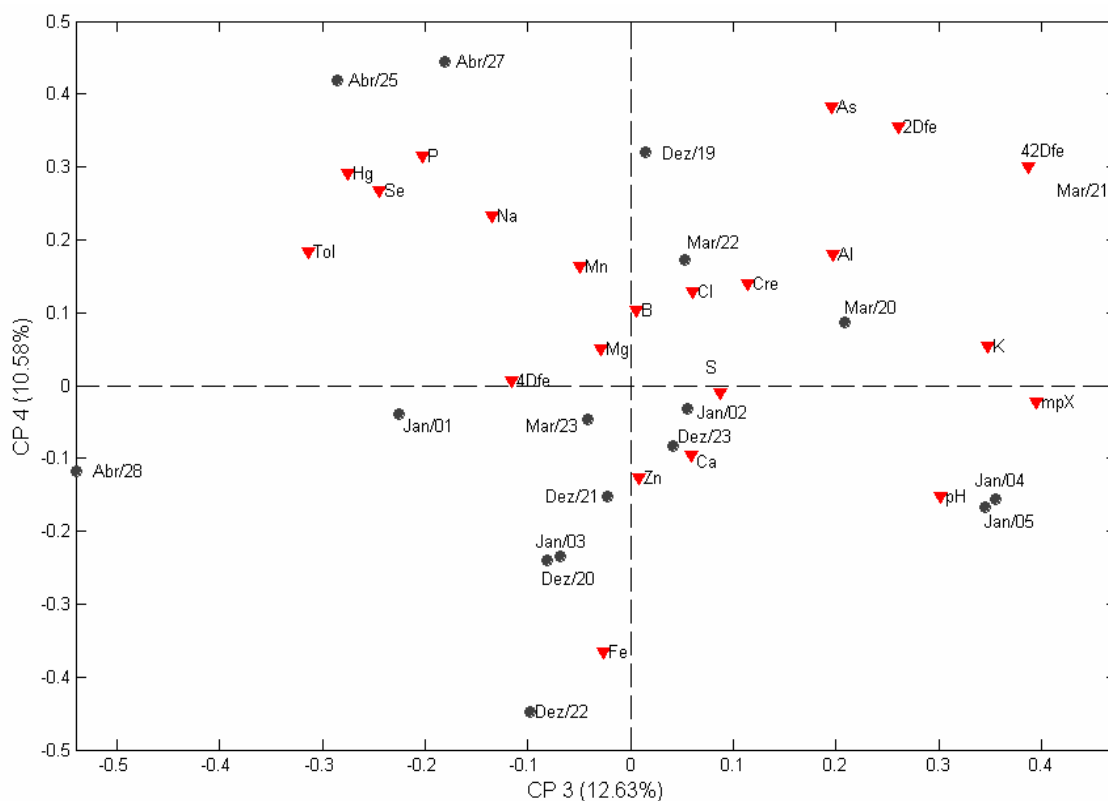
exceção mar/22 = 14,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ]. Enquanto que a concentração de B, S, Se, Hg e compostos orgânicos em geral, são menores para este mês.

É interessante observar que para as amostras de dezembro as espécies químicas presentes em concentrações mais elevadas são provenientes de compostos mais solúveis quando comparados aos demais, sendo que provavelmente a rocha minerada contém compostos mais ricos em Ca e Mg.

A segunda componente principal separa as amostras do mês de março das demais amostras com exceção da amostra Abr/28. As espécies químicas com maior peso para esta separação são: pH, com pouca variação entre estas amostras (10,75 à 10,78); as espécies químicas Al, As e S com maiores concentrações (Al = 39,0 à 64,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , As = 2170,0 à 2520,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , S = 251300,0 à 596300,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para este mês em relação aos outros meses (Al = 16,3 à 53,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; As = 785,1 à 1282,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; S = 25403,7 à 214049,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Para as amostras do mês de março, ao contrário das amostras de dezembro, a rocha minerada contém menos compostos provenientes de outras camadas de rocha, dada as relativamente altas concentrações de As, Hg e S, que são constituintes intrínsecos da rocha minerada.

O gráfico da Figura 15 mostra os *scores* e *loadings* da CP4 vs CP3 onde estão distribuídas as 17 amostras e as 22 espécies químicas responsáveis por essa separação e, ou, agrupamento entre estas amostras. A separação das amostras pela terceira e quarta componentes principais não mostra claramente tendências conforme o mês de coleta, ao contrário, apontam para as heterogeneidades existentes entre amostras.



**FIGURA 15.** GRÁFICO DOS SCORES E *LOADINGS* DA CP4 vs CP3 DE 17 AMOSTRAS DE SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL UTILIZANDO 22 ESPÉCIES QUÍMICAS PARA CARACTERIZAR CADA AMOSTRA.

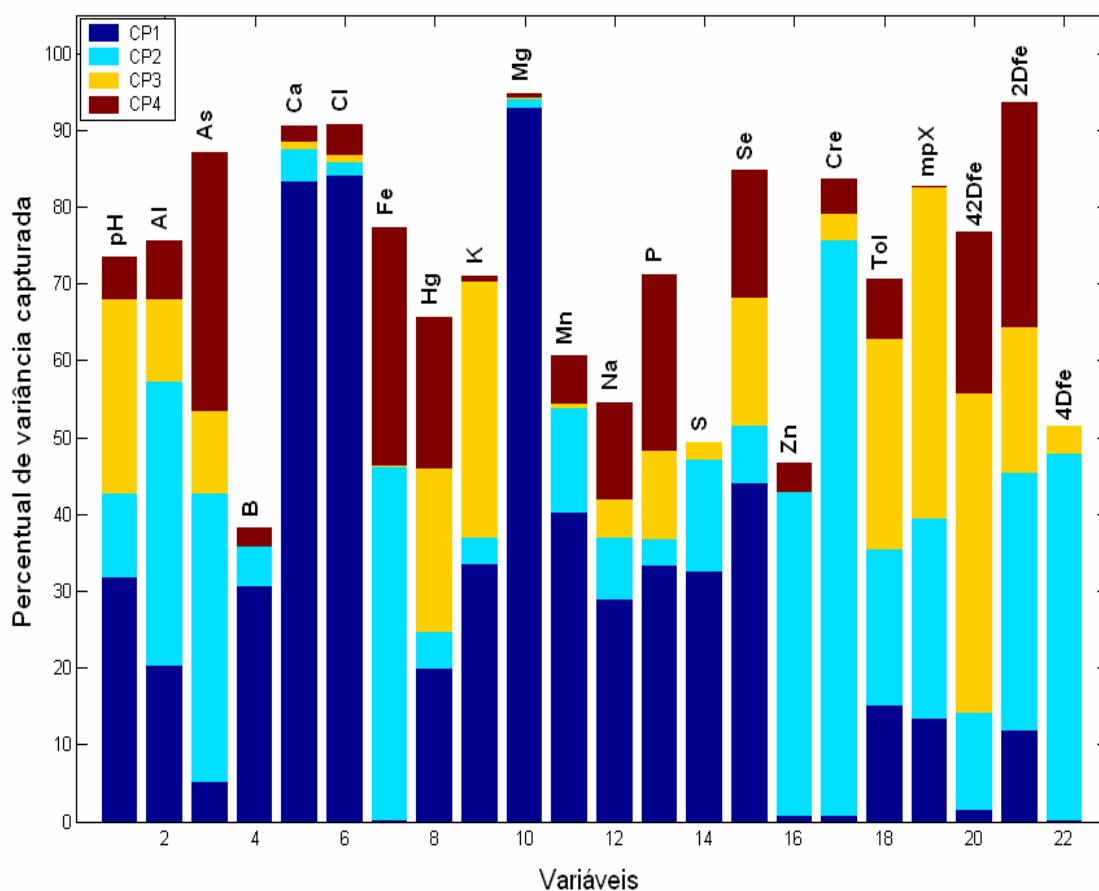
De qualquer forma, a terceira componente principal separa as amostras do mês de abril das demais amostras com exceção da amostra Jan/01. As espécies químicas com maior peso para a separação desta CP são Hg, Na, P, Se e Tolueno, com maiores concentrações para o mês de abril e Al, As, Ba, K, Fenol, 2-Metilfenol e 2,4-Dimetilfenol, com menores concentrações para este mês. Separa, ainda, as amostras Dez/19 (devido maiores teores de As, 2-Metilfenol e 2,4-Dimetilfenol) da Dez/22 (com maior teor de Fe).

A quarta componente principal separa algumas amostras basicamente pela concentração mais elevada das espécies químicas Ca, Fe e Zn em relação as demais amostras.

A Figura 16 a seguir, mostra a contribuição das espécies químicas para a constituição das CPs. Observando o conjunto de espécies químicas de maior



relevância para cada CP, é possível identificar algumas características em comum entre essa espécies.



**FIGURA 16.** VARIÂNCIA CAPTURADA PELAS 4 PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS REFERENTE AS 23 ESPÉCIES QUÍMICAS CONSIDERADAS.

A área em azul escuro representa o percentual de variância capturada das respectivas espécies químicas para a constituição da CP1 (28,30 %). As espécies químicas mais significativas para essa CP são Mg, Cl, Ca, Se, Mn, K, P, S, pH, Na, B, Hg, Al, tolueno, 2,4-dimetil-fenol e 2-metil-fenol.

As espécies químicas utilizadas para compor a CP1, apresentam valores similares de concentração para determinados conjuntos de amostras. Estes conjuntos, geralmente, representam o mês de coleta das amostras.

Por exemplo, a espécie química Ca apresentou para os meses de coleta dezembro, janeiro, março e abril concentrações na faixa entre: 9789,2 a 1352,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; 274,4 a 357,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; 141,0 a 169,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; 51,0 a 73,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;

respectivamente, mostrando assim as diferentes concentrações conforme o mês de coleta. Isto pode ser observado também para as demais espécies químicas citadas para a separação pela CP1.

Em azul claro tem-se a área que representa o percentual de variância capturada das respectivas espécies químicas para a constituição da CP2 (20,77 %). As espécies químicas mais significativas para essa CP são Al, As, Fe, S, Zn, cresóis, tolueno, 2-metilfenol, 4-metilfenol e 2,4-dimetilfenol.

Algumas das espécies químicas utilizadas para compor a CP2 possuem em comum, valores distintos de concentração para determinadas amostras, como por exemplo o Al ( $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na amostra Jan/03, As ( $785,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na amostra Dez/02, Fe ( $11,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na amostra Mar/22, S ( $572312,0$  à  $5906300,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) nas amostras Abr/25, mar/23 e Dez/04, em relação as concentrações mínimas e máximas para as outras amostras: Al ( $28,42$  à  $65,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), As ( $910,4$  à  $2520,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Fe ( $35,00$  à  $132,25 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e S ( $3525406,7$  à  $44509,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

A área em amarelo representa o percentual de variância capturada das respectivas espécies químicas para a constituição da CP3 (12,63 %). As espécies químicas mais significativas para esta CP são pH, Al, As, Fe, Na, P, Se, Zn, tolueno e fenóis em geral.

E, finalmente, em marrom a área que representa o percentual de variância capturada das respectivas espécies químicas para a constituição da CP4 (10,58 %). As espécies químicas mais significativas para esta CP são As, B, Fe, Hg, K, P, Se, V, fenol e 2-metilfenol.

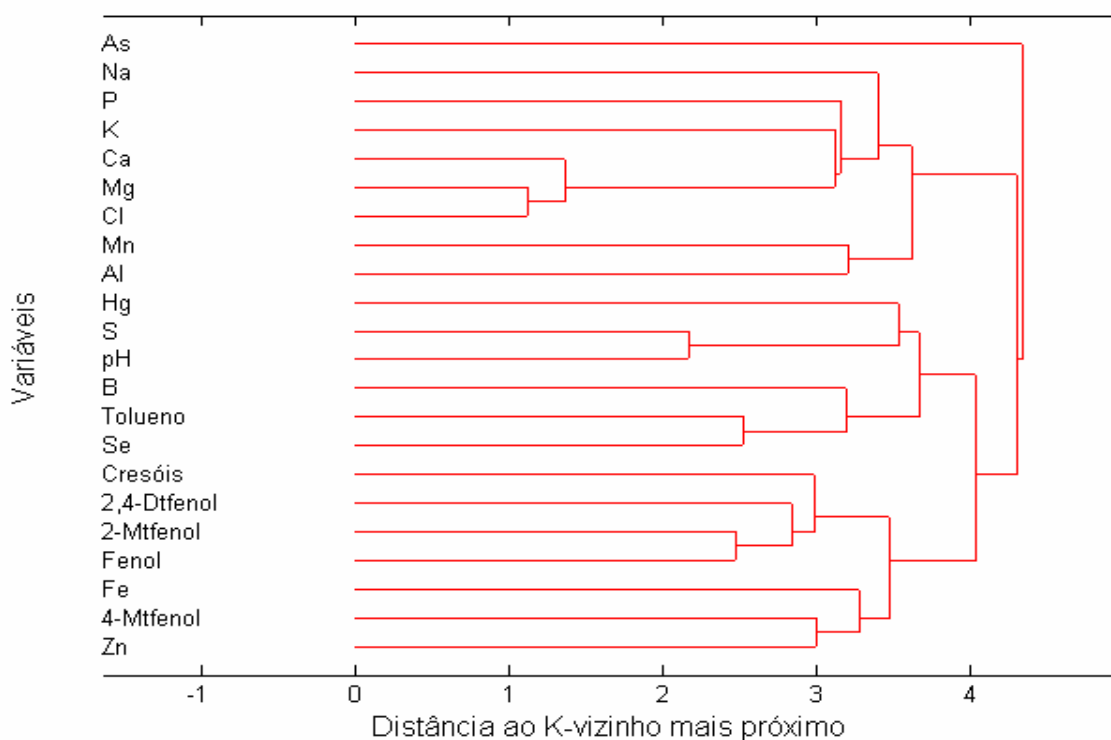
Para auxiliar na identificação de possíveis correlações entre as espécies químicas, utilizou-se o coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r$ ), calculado conforme a equação 11, para verificar se há uma relação linear qualquer entre pares de espécies químicas.

$$r(x, y) = \frac{1}{N - 1} \sum \left( \frac{x_i - \bar{x}}{s_x} \right) \left( \frac{y_i - \bar{y}}{s_y} \right) \quad \text{eq. 11}$$

Onde  $(x_i, y_i)$  são os valores das observações individuais para o elemento  $i$ ,  $(\bar{x}, \bar{y})$  são as médias amostrais,  $(s_x, s_y)$  são os desvios padrão amostrais e  $N$  é o número de elementos na amostra. Esta equação fornece o coeficiente de correlação de qualquer par de espécies químicas aleatórias restringindo-o ao

intervalo [-1, +1]. Quanto mais próximo da unidade for o valor de  $r$ , mais correlacionadas serão as espécies (BARROS NETO *et al.*, 2001).

A matriz de dados constituída pelos coeficientes de correlação foi submetida a análise de agrupamentos hierárquicos. O dendograma da Figura 17 mostra o agrupamento das espécies conforme coeficiente de Pearson ( $r$ ) atribuído para cada par de espécies químicas.



**FIGURA 17.** DENDOGRAMA DE AGRUPAMENTO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA 22 ESPÉCIES QUÍMICAS POR DISTÂNCIA AO K-VIZINHO MAIS PRÓXIMO.

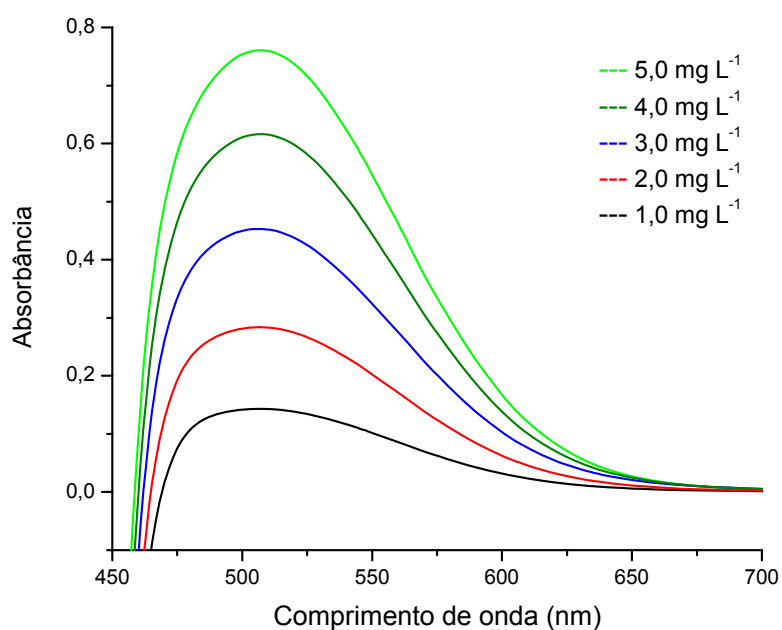
Segundo o coeficiente de Pearson, apenas algumas das espécies químicas mostram certa correlação, como é o caso dos grupos de espécies químicas: Ca e Cl ( $r = 0,91$ ); Ca e Mg ( $r = 0,94$ ); Mg e Cl ( $r = 0,94$ ); fenol e 2-metilfenol ( $r = 0,77$ ); fenol e 2,4-dimetilfenol ( $r = 0,54$ ); Cl e P ( $r = 0,71$ ) e Mg e P ( $r = 0,69$ ).

Estas correlações entre Ca e Mg podem ser intrínsecas ao processo de mineração (maior participação de outras rochas como calcário dolomítico). Porém, cabe ressaltar que frente a complexidade do sistema em estudo, são necessárias coleta e análise de amostras por um período maior, a fim de verificar consistência destas correlações.

### 5.3. ESTUDO DA SORÇÃO DESENVOLVIDA POR SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL - SSPI

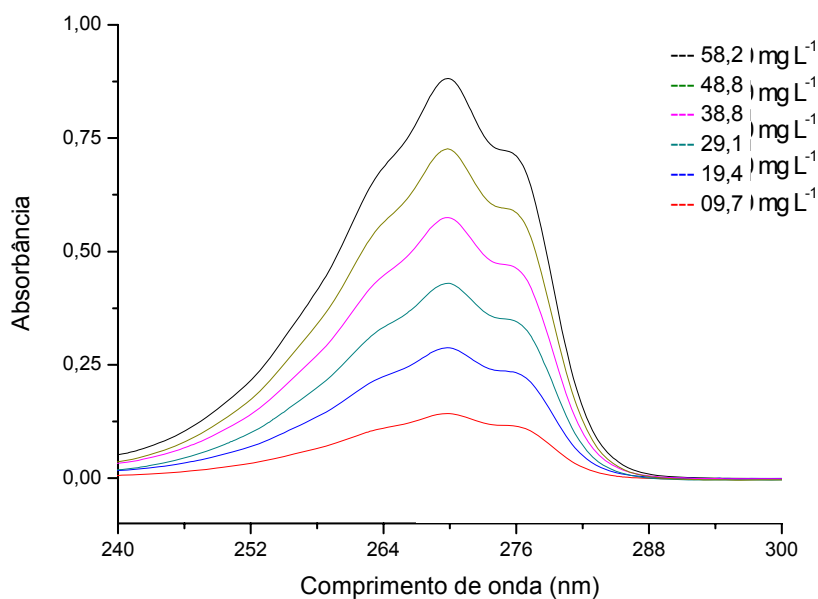
#### 5.3.1. Determinação de fenol em solução

Para determinar o fenol em solução foram empregados os métodos de análise de carbono orgânico dissolvido (COD) descrita no item 4.4. Colorimétrico com 4-aminoantipirina, descrito no item 4.5.1, onde os espectros de absorvância utilizados para a construção da curva analítica a partir da qual se obteve a equação  $Y = - 0,0189 + 0,1567 * X$ ,  $R = 0,9997$ , estão representados na Figura 18.



**FIGURA 18.** ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO COMPOSTO MONITORADO UTILIZADOS PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA DE PADRÕES DE FENOL DE 1,00 mg L<sup>-1</sup> À 5,00 mg L<sup>-1</sup> CONFORME DESCRITO NO ITEM 4.51.

E o método espectrofotométrico na região do ultravioleta, descrito no item 4.5.2, onde os espectros de absorvância utilizados para a construção da curva analítica a partir da qual se obteve a equação  $Y = - 0,0082 + 0,01514 * X$ ,  $R = 0,9998$ , estão representados na Figura 19.



**FIGURA 19.** ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE FENOL UTILIZADOS PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA DE FENOL DE  $9,7 \text{ mg L}^{-1}$  À  $58,2 \text{ mg L}^{-1}$  CONFORME DESCRITO NO ITEM 4.5.2.

Com a finalidade de comparar os resultados fornecidos pelos métodos anteriormente citados, sistemas contendo fenol, água deionizada e SSPI, foram preparados e analisados quanto a concentração de fenol remanescente em solução. Os resultados obtidos na determinação, em triplicata, de fenol em solução para cada um dos três métodos utilizados são mostrados na Tabela 5.

**TABELA 5.** CONCENTRAÇÃO DE FENOIS DETERMINADA POR CADA UM DOS TRÊS MÉTODOS UTILIZADOS PARA A ANÁLISE DE FENOIS EM SOLUÇÕES.

Técnica	$R_1(\text{mg L}^{-1})$	$R_2(\text{mg L}^{-1})$	$R_3(\text{mg L}^{-1})$	$R_m(\text{mg L}^{-1})$	Desvio Padrão
4.5.1 - Análise em abs 510 nm	32,77	30,36	31,53	31,55	1,20
4.5.2 - Análise em abs 270 nm	32,17	32,57	32,57	32,44	0,22
4.4 - Análise de COD	31,55	32,05	31,14	31,58	0,46

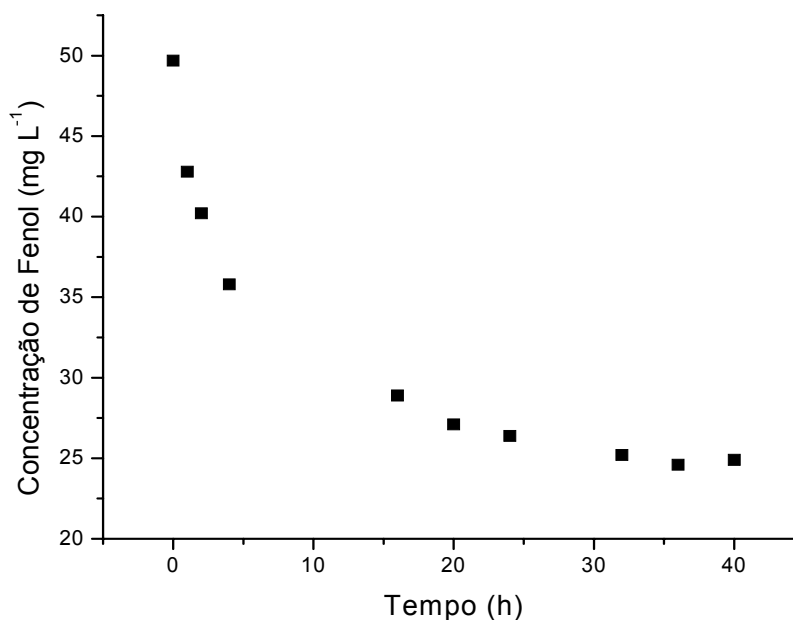
$R_1$  - resposta 1;  $R_2$  - resposta 2;  $R_3$  - resposta 3 e  $R_m$  - resposta média para a triplicata realizada.

Conforme apresentado na Tabela 5 a análise espectrofotométrica das amostras na região do UV em 270 nm e a análise de COD apresentaram o menor desvio padrão, provavelmente, devido a análise direta das amostras após a separação das fases sólida e líquida, sem a necessidade de tratamentos adicionais (destilação/complexação).

A análise espectrofotométrica na região do visível em 510 nm apresentou a maior variância entre os três métodos considerados, provavelmente, devido a necessidade de tratamentos adicionais para o preparo das amostras para análise, que podem ter ocasionado perda de fenol no processo de destilação, ou mesmo, diferenças entre as diluições realizadas para compatibilizar as amostras ao método.

### 5.3.2. Tempo de Equilíbrio

Os resultados dos experimentos cinéticos que relacionam a concentração de fenol na fase líquida em função do tempo de contato da solução sintética com o adsorvente SSPI, nas condições descritas no item 4.6.1.3, estão representados na Figura 20.



**FIGURA 20.** CONCENTRAÇÃO DE FENOL NA FASE LÍQUIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO COM SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL.

A análise dos resultados dos ensaios cinéticos indica que o sistema começa a atingir um aparente "equilíbrio" a partir de 30 h de contato sob agitação. Portanto, este é o tempo suposto para propiciar a ocorrência máxima dos fenômenos de sorção entre o SSPI e o fenol para as condições experimentais utilizadas.

### 5.3.3. Granulometria do Subproduto Sólido de Processo Industrial

Os resultados do estudo da sorção de fenol no sistema em função da granulometria do adsorvente para as condições descritas no item 4.6.1.4, são mostrados na Tabela 6, onde podem ser observados os percentuais de sorção para cada sistema preparado com faixa granulométrica específica de SSPI.

**TABELA 6.** PERCENTUAIS DE SORÇÃO PARA SISTEMAS PREPARADOS COM FAIXAS GRANULOMÉTRICAS DISTINTAS DE ADSORVENTE.

Granulometria (mm)	0,05 - 0,35	0,35 - 1,19	1,19 - 2,36
Percentual de sorção (%)	33,35	32,85	30,52

Os resultados dos experimentos mostram que há pouca influencia da granulometria de SSPI entre 0,05 e 2,36 mm, na sorção desenvolvida pelo sistema. Provavelmente, isto se deve a significativa desagregação, observada visualmente, deste material quando em solução e submetido a agitação. Entretanto, ainda constata-se maior sorção de fenol pelo SSPI com granulometrias menores, em conseqüência da maior área superficial por unidade de massa.

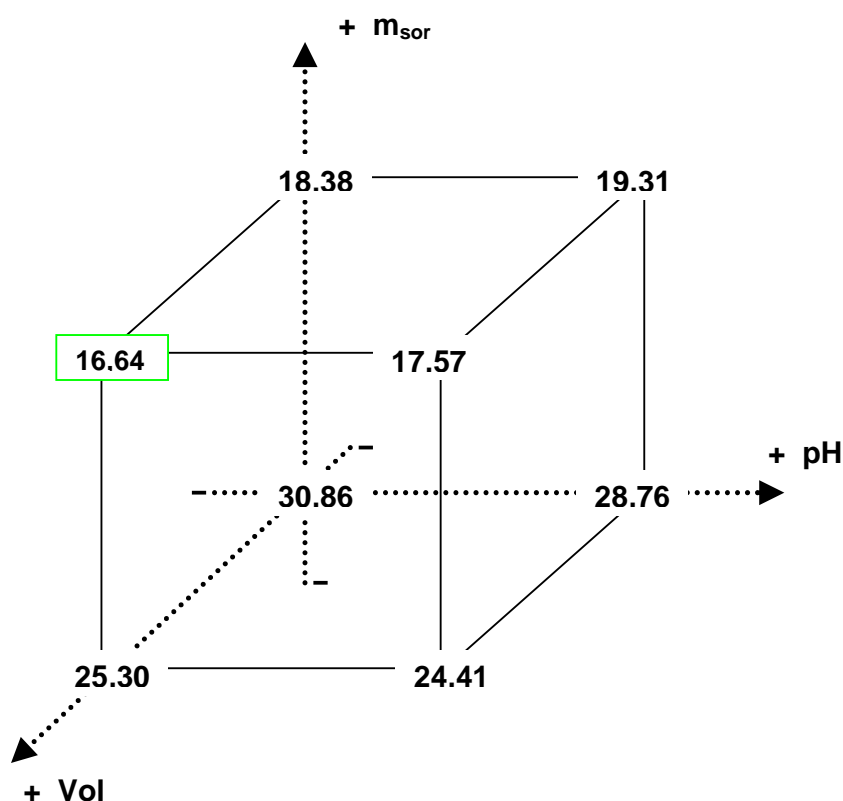
### 5.3.4. Volume de Solução, Massa de Subproduto Sólido e pH

A escolha dos fatores pH, massa de SSPI ( $m_{Sor}$ ) e volume de solução ( $V_0$ ) utilizados para o estudo da sorção desenvolvida pelo sistema, foi realizada por planejamento fatorial, que permitiu avaliar o comportamento do sistema entre os níveis, valor inferior ( - ) e superior ( + ) atribuídos a cada fator, apresentados na Tabela 7.

**TABELA 7.** NÍVEIS INFERIOR E SUPERIOR SELECIONADOS PARA MASSA DE SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL, VOLUME E pH DA SOLUÇÃO.

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
pH	5,0 ± 0,1	9,0 ± 0,1
V <sub>0</sub> (mL)	50,00 ± 0,05	200,00 ± 0,10
M <sub>sor</sub> (g)	5,0000	10,0000

Os resultados dos experimentos do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, descritos no item 4.6.1.5, são mostrados na Figura 21, onde as concentrações de fenol em solução (mg L<sup>-1</sup>) após o período de contato com SSPI, correspondem aos vértices do cubo e cada fator estudado a um eixo cartesiano.



**FIGURA 21.** INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL DESCRITO NO ITEM 4.6.1.5 APLICADO AOS RESULTADOS OBTIDOS PARA OS 08 ENSAIOS DE SORÇÃO UTILIZANDO SOLUÇÕES DE 50,00 mg L<sup>-1</sup> DE FENOL.



Atribuindo sinais algébricos aos ensaios conforme o nível associado ao fator considerado, os efeitos principais serão contrastes geométricos – diferenças médias entre valores situados em arestas opostas e perpendiculares ao eixo do fator correspondente.

As interações entre dois fatores, por sua vez, são contrastes entre dois planos diagonais, perpendiculares a um terceiro plano definido pelos eixos das duas variáveis envolvidas na interpretação.

Os ensaios negativos estão todos numa das faces do cubo, a que é perpendicular a do eixo do fator pH, e está situada no nível inferior deste fator. Os outros ensaios estão na face oposta, que corresponde ao nível superior. O efeito principal do fator pH é, portanto, o contraste entre essas duas faces do cubo. Os outros dois efeitos principais também são contrastes entre faces opostas e perpendiculares ao eixo da variável correspondente.

As influências na sorção do sistema relacionadas à mudança de nível de cada fator, bem como, pelas interações entre os mesmos, constituem os efeitos atribuídos pelo fator. Através do cálculo dos efeitos para os níveis em que as variáveis foram estudadas, observa-se que a mudança do pH de 5 para 9, não exerce influência (-0,28) na sorção de fenol por SSPI, visto que o efeito é próximo do desvio padrão (0,22) para técnica utilizada, descrita no item 4.5.2.

Variações no volume de solução influenciam (-3,35) favorecendo a sorção de fenol pelo sistema quando o volume aumenta de 50 mL para 200 mL, enquanto que, o fator mais significativo para o processo de sorção (-9,36) é a massa de sorvente, que proporciona maior sorção de fenol quando aumenta de 5 g para 10 g.

Alguns efeitos de interação entre fatores também se mostram significativos para a sorção de fenol por SSPI, como é o caso do efeito de interação entre os fatores  $V_0$  e  $m_{\text{Sor}}$  (1,61) e pH e  $m_{\text{Sor}}$  (1,21) que desfavorecem a sorção desenvolvida pelo sistema. O efeito da interação entre os fatores pH e  $V_0$  (0,30) não é significativo para sorção desenvolvida pelo sistema, visto que, o efeito é próximo do desvio padrão (0,22) para técnica utilizada, descrita no item 4.5.2.

Portanto, para o processo de sorção de fenol por SSPI, os valores considerados para os fatores  $V_0$  e  $m_{\text{Sor}}$  foram (+) 200 mL e (+) 10 g, respectivamente. Como o efeito do fator pH não foi significativo, optou-se por

realizar os experimentos no pH característico ( $7,5 \pm 0,2$ ) do sistema (água deionizada, SSPI e fenol).

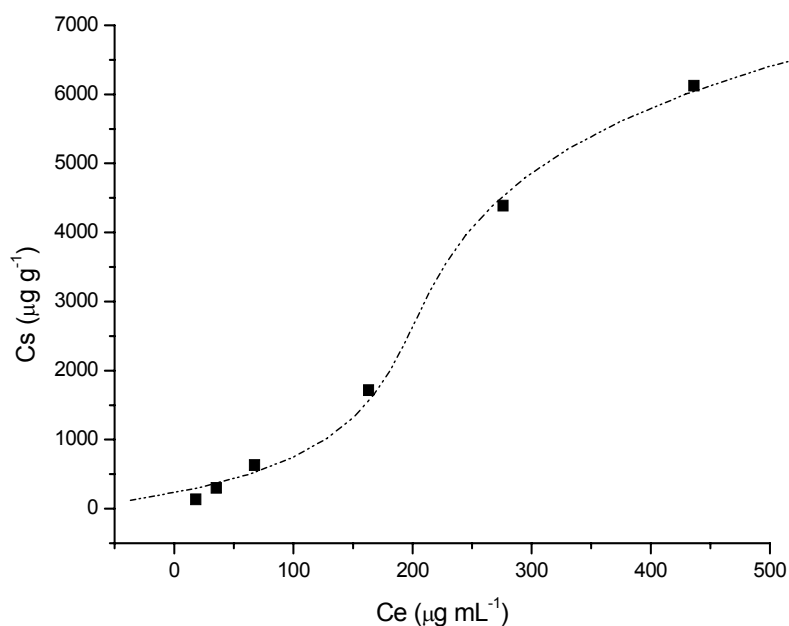
### 5.3.5. Isotermas

Os estudos para determinar o coeficiente de distribuição (K), que relaciona a partição de fenol entre o SSPI e a solução sintética de fenol, foram realizados seguindo o procedimento geral, 4.6.1.6, sob as condições selecionadas de concentração de fenol ( $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ ), pH ( $7,4 \pm 0,1$ ), tempo de agitação (32 h), granulometria de SSPI (0,35 mm - 1,19 mm) e razão entre massa de sorvente (10,0000 g) e volume de solução ( $200,00 \pm 0,10 \text{ mL}$ ). A Tabela 8 apresenta as concentrações de fenol registradas para os sistemas antes e após o período de sorção, a massa sorvida e o percentual de remoção.

**TABELA 8.** CONCENTRAÇÕES DE FENOL EM SOLUÇÃO ANTES E APÓS O PERÍODO DE SORÇÃO, MASSA DE FENOL SORVIDO POR UNIDADE DE MASSA DE SUBPRODUTO SÓLIDO E PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE FENOIS NOS SISTEMAS PREPARADOS PARA DETERMINAR O COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO.

$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_s$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$C_e/C_s$	$A_{\text{eq}}$ (%)
25,04	18,18	137	0,1314	27,40
50,27	35,33	299	0,1182	29,72
99,12	67,50	632	0,1069	31,90
248,98	163,13	1717	0,0950	34,48
495,40	275,99	4388	0,0629	44,30
742,59	436,27	6126	0,0712	41,25

Os resultados dos testes de sorção a temperatura constante estão representados na Figura 22, que relaciona a massa sorvida de fenol por unidade de massa de SSPI seco ( $C_s$ ) e a concentração do fenol na solução ( $C_e$ ), após o suposto “equilíbrio” do sistema de sorção.

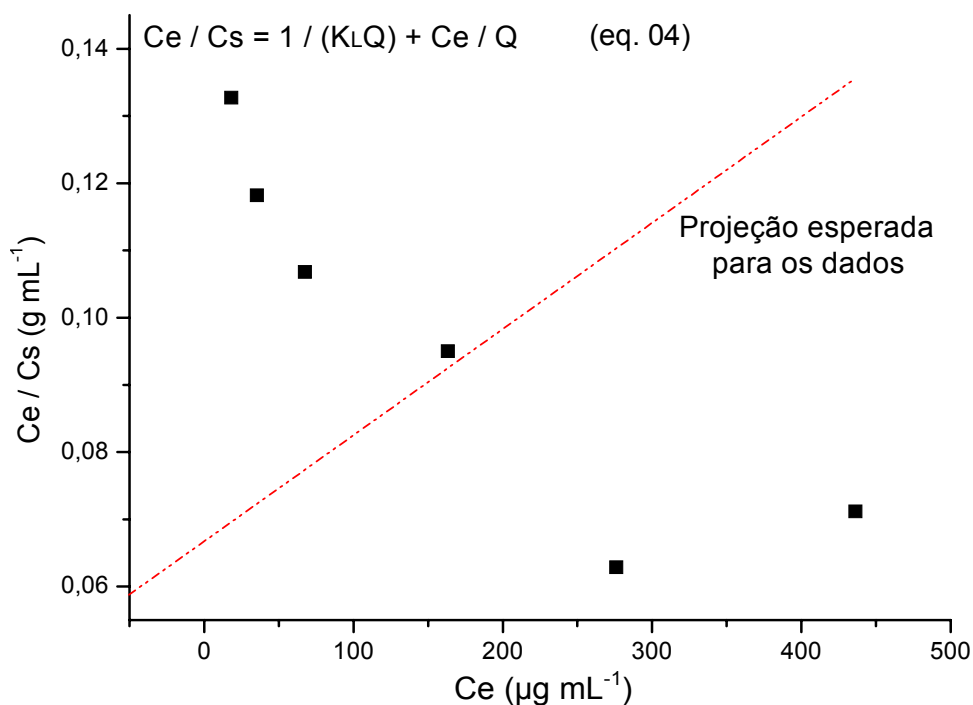


**FIGURA 22.** ISOTERMA - MASSA DE FENOL SORVIDA POR UNIDADE DE MASSA DE SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL SECO VS A CONCENTRAÇÃO DO FENOL NA SOLUÇÃO APÓS O EQUILÍBRIO DO SISTEMA DE SORÇÃO.

A isoterma obtida para os resultados dos ensaios realizados assemelha-se a do tipo S, tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. As isotermas do tipo S apresentam adsorção inicial baixa, que aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, isto significa que há uma associação entre moléculas adsorvidas chamadas de adsorção cooperativa, (VIEIRA e FALONE, 2004).

As isotermas de Freundlich e Langmuir foram empregadas na avaliação da sorção no sistema. Os dados experimentais não se ajustaram à equação de Langmuir (Figura 23) para faixa de concentração de fenol estudada (25 - 750 mg L<sup>-1</sup>), mas foram aplicados com sucesso à equação de Freundlich (Figura 24).

Na Figura 23 estão representados os dados experimentais sob a forma linearizada para a isoterma de Langmuir, equação 04. Os dados deveriam se ajustar a equação de uma reta traçada no gráfico  $C_e/C_s$  vs  $C_e$ , possibilitando a obtenção dos valores das constantes  $Q$  e  $K_L$ , a partir da inclinação da reta ( $1/Q$ ) e do intercepto com o eixo vertical ( $1/Q \cdot K_L$ ).

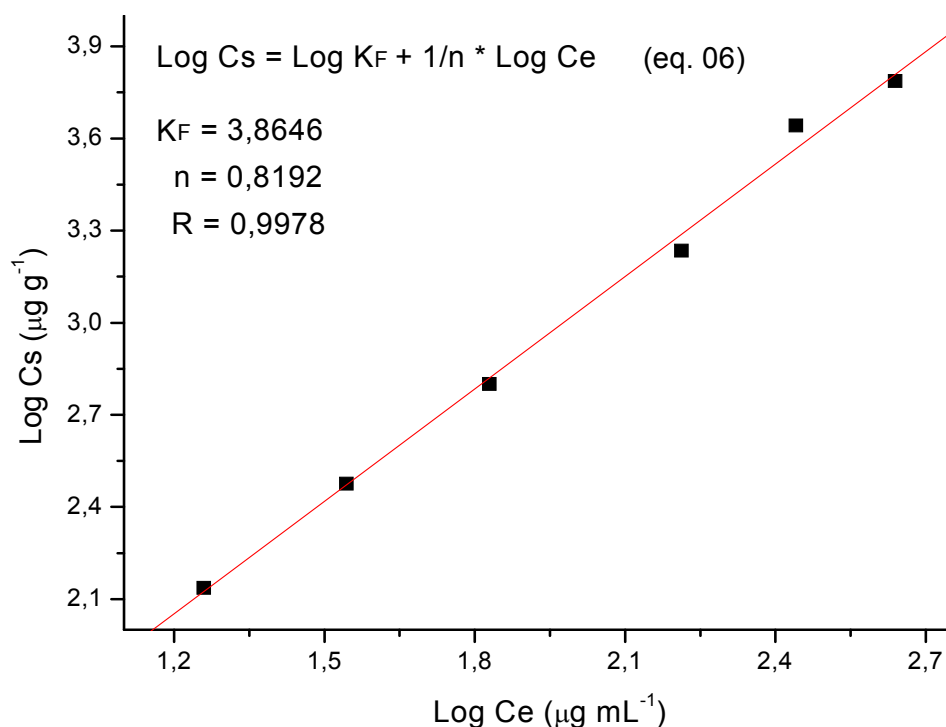


**FIGURA 23.** ISOTERMA DE LANGMUIR LINEARIZADA PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS.

Entretanto, os dados não apresentaram distribuição prevista conforme a equação de Langmuir, indicando que as interações entre o fenol e a superfície do SSPI, não devem ser fortes ou que existam poucos sítios disponíveis para este tipo de interação e, ainda, ocorram interações entre as moléculas de fenol que influenciam a adsorção.

Estes fatos provavelmente estão associados a faixa de concentração de fenol utilizada nos estudos de adsorção, sendo assim, pequenas variações na concentração da solução devido a adsorção química em tempos iniciais, não foram observadas em virtude da elevada concentração de fenol na solução em relação ao número de sítios disponíveis para este tipo de interação.

Os dados experimentais sob a forma linearizada para a isoterma de Freundlich, equação 06, estão representados na Figura 24, cujo modelo é mais adequado a superfícies heterogêneas, frequentemente vistas em sistemas naturais.



**FIGURA 24.** ISOTERMA DE FREUNDLICH LINEARIZADA PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS.

Como os dados se ajustaram a equação de uma reta traçada no gráfico  $\log C_s$  vs  $\log C_e$ , foi possível a obtenção dos valores das constantes  $K_F$  e  $1/n$ , a partir da inclinação da reta ( $1/n$ ) e do intercepto com o eixo vertical ( $\log K_F$ ). Essas constantes são parâmetros de regressão característicos para cada sistema SSPI/fenol estudado, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos ( $1/n$ ) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $K_F$ ).

Como  $1/n > 1$ , a  $K_F$  aumenta com o aumento da concentração da solução refletindo, talvez, um aumento no caráter hidrofóbico na superfície depois da monocamada, pois esta constante de equilíbrio ( $K_F$ ) está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto. Caso  $1/n < 1$ ,  $K_F$  diminuiria com o aumento de concentração da solução devido os locais de mais baixa energia para a adsorção estarem ocupados (BORGES, 1997).

O valor encontrado para a constante de Freundlich ( $K_F = 3,86$ ), o qual está diretamente associado a capacidade de sorção do SSPI, no sistema SSPI/fenol, é

classificado como pequeno segundo manual de testes para avaliação da mobilidade e ecotoxicidade de agentes químicos desenvolvido pelo IBAMA 1990, Tabela 9.

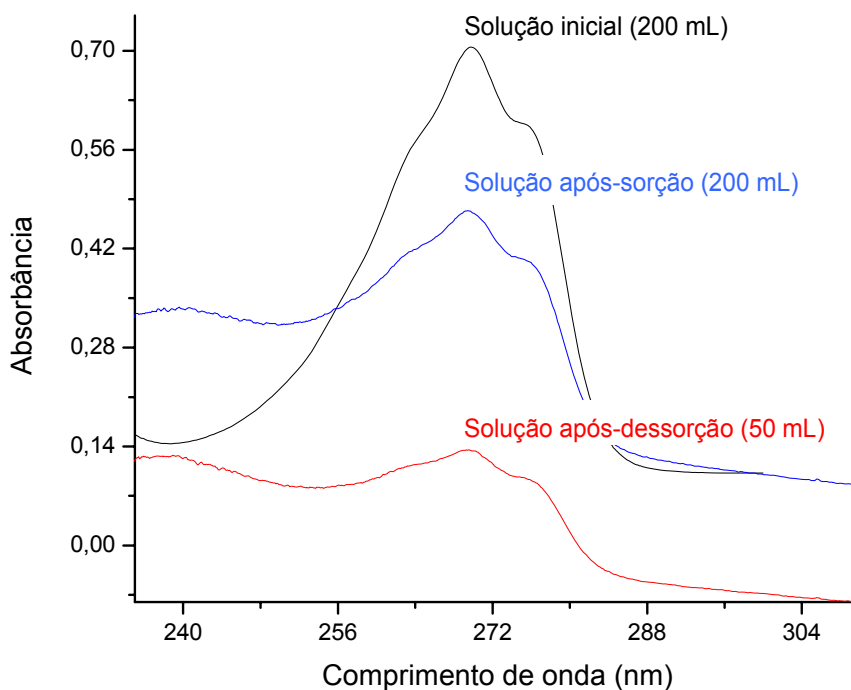
**TABELA 9.** CLASSIFICAÇÃO DA ADSORÇÃO CONFORME O COEFICIENTE DE FREUNDLICH,  $K_F$ , ADAPTADO DE IBAMA 1990.

Valor de $K_F$	Adsorção
< 24	Pequena
25 - 49	Média
50 - 149	Grande
> 150	Elevada

#### 5.3.6. Dessorção do Fenol Sorvido em Subproduto Sólido

Como o SSPI apresentou um baixo potencial para sorção de fenol nas condições utilizadas, cerca de 30 % a 40 % (IBAMA, 1990; FERNADES, 2005), a dessorção do fenol sorvido pelo SSPI não foi exaustivamente avaliada, sendo desta forma estimada apenas conforme descrito no item 4.2.1.7. Os espectros de absorvância empregados para estimar a sorção e dessorção desenvolvida pelo sistema são mostrados na Figura 25, e os resultados destes ensaios são mostrados na Tabela 10.

Na Figura 25 estão representados os espectros de absorvância obtidos para 200 mL de solução sintética de fenol com concentração  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (em preto), para a mesma solução após contato com SSPI durante 32 h (em azul) e para uma nova solução preparada com o SSPI contendo o fenol sorvido da solução anterior e submetido a dessorção de fenol em 50 mL de água deionizada durante 32 h (em vermelho).



**FIGURA 25.** ESPECTROS DE ABSORBÂNCIAS REGISTRADOS PARA AMOSTRAS NO INSTANTE INICIAL (PRETO), APÓS CONTATO COM SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL (AZUL) E APÓS DESSORÇÃO (VERMELHO).

A absorvância representada pela diferença, registrada no comprimento de onda de 270 nm, entre os espectros em preto e azul (Figura 25) refere-se ao fenol sorvido pelo SSPI. Enquanto que, a absorvância registrada no comprimento de onda de 270 nm, representada pelo espectro em vermelho, é devida a massa de fenol desorvido pelo SSPI.

NA Tabela 10 são mostradas as massas e percentuais de fenol sorvido e desorvido por SSPI obtidas a partir dos espectros de absorvância adquiridos nas condições experimentais propícias a sorção e desorção pelo sistema, descritas no item 4.2.1.7.

**TABELA 10.** PERCENTUAIS DE FENOL EM SOLUÇÃO SORVIDO E DESSORVIDO POR SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL OBTIDOS A PARTIR DOS ESPECTROS DE ABSORBÂNCIAS EM 270 nm.

	Massa de fenol	Percentual
inicial	9,42 mg	100,00 %
sorvido	3,10 mg	32,77 %
dessorvido	0,47 mg	15,16 %

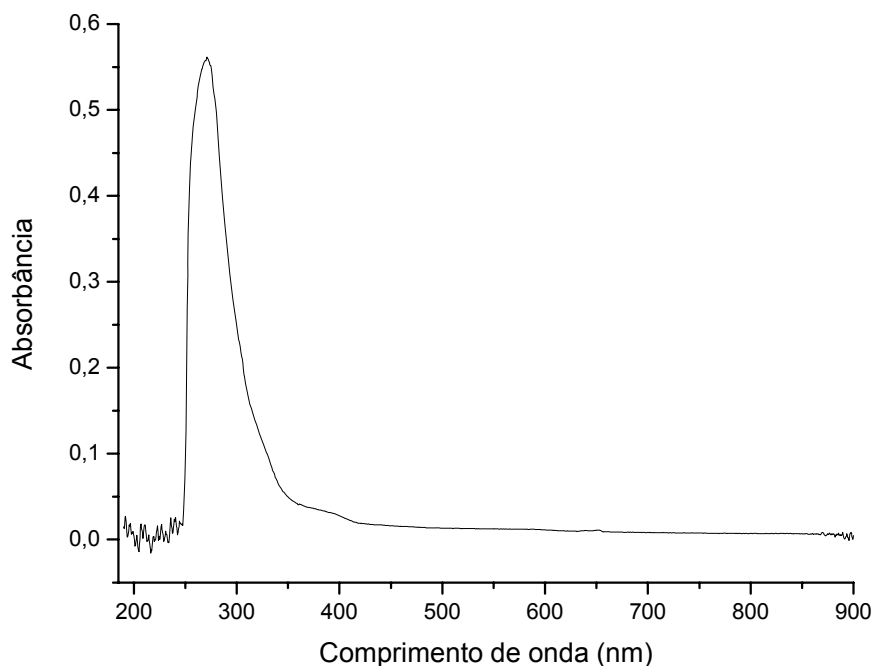
A massa de fenol efetivamente dessorvida, provavelmente, seja bem inferior a informada na Tabela 9, devido o SSPI permanecer úmido após a separação das fases sólida e líquida por filtração a vácuo. Este fato favorece a retenção de fenol na água que envolve o SSPI, situação que não se caracteriza propriamente como sorção, causando desta forma aumento na massa de fenol considera dessorvida.

#### 5.4. SORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NO SUBPRODUTO LÍQUIDO POR SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL

##### 5.4.1. Determinação de Compostos Fenólicos

O SLPI bidestilado e diluído 200 vezes com água deionizada, foi analisado por espectrofotometria UV-VIS. Observou-se a presença de duas bandas principais de absorvância. Uma localizada na região de mais baixa energia em 400 nm, típica da absorvância de complexos metálicos devido a transições do tipo  $d \rightarrow d$ , e outra na região que compreende o intervalo de 250 à 340 nm, característico de transições do tipo  $n \rightarrow n^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  (SILVERSTEIN, 1979). Na Figura 26 está representado o espectro de absorvância registrado para SLPI na região UV-VIS com comprimento de onda de 190 nm a 900 nm.

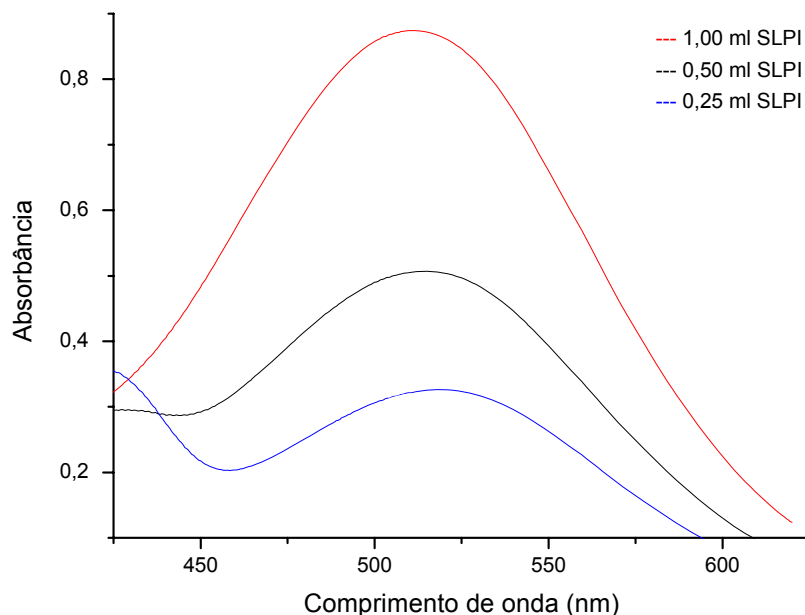




**FIGURA 26.** ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA REGISTRADO PARA UMA AMOSTRA DE SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL BIDEUTILADO E DILUÍDO 200 VEZES.

A análise espectrofotométrica UV-VIS de compostos fenólicos para amostras do SLPI apenas destiladas, não é viável devido a variedade de compostos orgânicos, identificados anteriormente pela análise de cromatográfica, que podem apresentar absorvância na mesma região de absorvância dos compostos fenólicos de interesse.

A utilização da técnica espectrofotométrica com o método colorimétrico com a 4-aminoantipirina, descrita no item 4.5.1, é interessante porque promove o deslocamento das absorvâncias dos compostos fenólicos por complexação, para a região de 505 nm à 515 nm, permitindo assim, quantificação mais seletiva dos compostos de interesse. Na Figura 27 estão representados os espectros de absorvância, para a técnica em questão, obtidos para três amostras preparadas com concentrações proporcionais aos volumes de SLPI adicionados ( $0,25 \pm 0,01$  mL;  $0,50 \pm 0,01$  mL;  $1,00 \pm 0,01$  mL) diluídas para  $100,00 \pm 0,08$  mL de solução com água deionizada.



**FIGURA 27.** ESPECTROS DE ABSORBÂNCIAS REGISTRADOS PARA TRÊS AMOSTRAS CONTENDO EM 100,00 ± 0,08 mL DE SOLUÇÃO 0,25 ± 0,01 mL, 0,50 ± 0,01 mL E 1,00 ± 0,01 mL DE SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL, RESPECTIVAMENTE.

As absorvâncias registradas para as amostras em 510 nm, (0,8738, 0,5055, 0,3216), não são perfeitamente linear a concentração do SLPI adicionado em cada amostra. A não linearidade observada provavelmente esteja relacionada à presença de interferentes, os quais não foram removidos nas etapas de pré-tratamento das amostras e que contribuem para aumentar os efeitos da matriz sobre a absorvância na região de interesse, principalmente devido ao consumo do agente oxidante (ferricianeto).

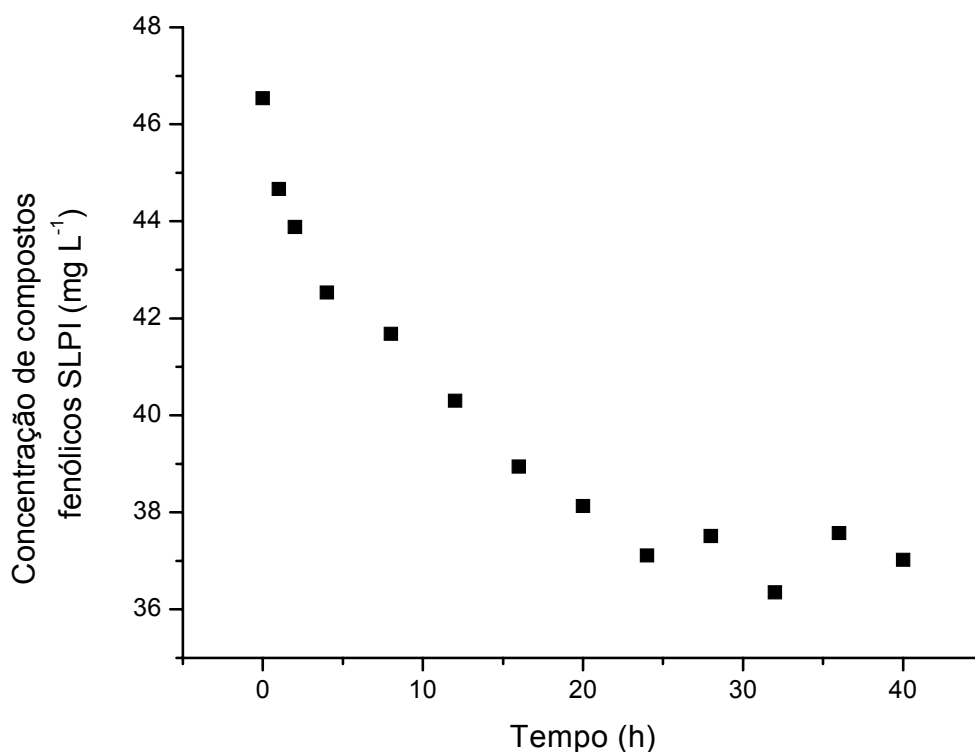
As diferenças observadas no perfil de cada espectro de absorvância para comprimentos de onda inferiores a 460 nm, Figura 27, devem-se a flutuações na concentração de ferricianeto em solução, ocasionadas por variações no volume de adição e, ou, variações da oxi-redução do ferricianeto no sistema.

#### 5.4.2. Condições de Sorção

Para determinar a sorção de compostos fenólicos presentes no SLPI por SSPI, foram utilizados para os fatores volume e concentração de solução, massa

e granulometria de SSPI e pH, os valores que apresentaram melhor eficiência para a sorção de fenol em soluções sintéticas por SSPI, Tabela 3.

Apenas o tempo de contato sob agitação para o sistema atingir o equilíbrio foi novamente estimado. Estão representados na Figura 28 os resultados dos experimentos cinéticos que relacionam a concentração de compostos fenólicos no SLPI em função do tempo de contato com SSPI.



**FIGURA 28.** CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NO SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO COM SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL.

A análise dos resultados dos ensaios cinéticos indica que o sistema começa a atingir um aparente “equilíbrio”, a partir de 24 h de contato com SSPI. Portanto, este é o tempo suposto para propiciar a ocorrência máxima dos fenômenos de sorção entre os compostos fenólicos presentes no SLPI e o SSPI para as condições experimentais descritas no item 4.6.2.4.

### 5.4.3. Isotermas

Os estudos para determinar o coeficiente de distribuição (K), que relaciona a partição de fenol entre o sorvente e o SLPI, foram realizados seguindo-se o procedimento geral, 4.6.2.3, sob as condições selecionadas de volume de SLPI ( $9,00 \pm 0,01$  mL), pH ( $7,4 \pm 0,1$ ), tempo de agitação (24 h), granulometria de SSPI (0,35 mm - 1,19 mm) e razão entre massa de sorvente (10,0000 g) e volume de solução ( $200,00 \pm 0,10$  mL).

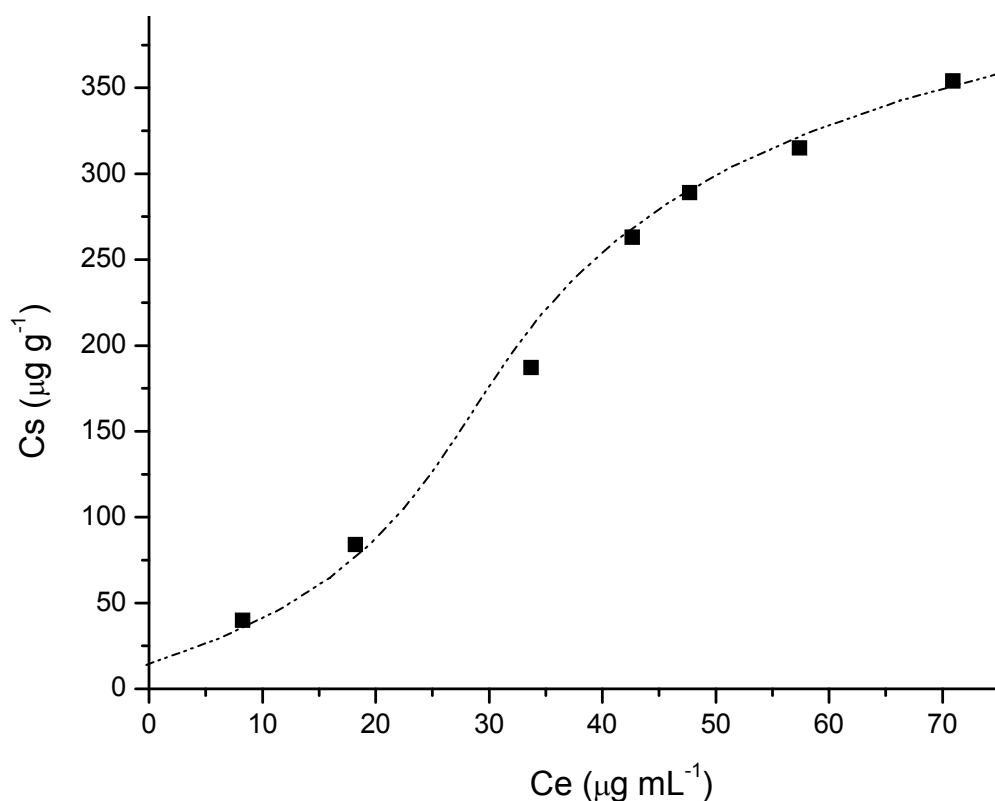
A Tabela 11 apresenta as concentrações de compostos fenólicos no SLPI, registradas para os sistemas preparados, antes e após o período de sorção, massa de compostos fenólicos sorvido por unidade de massa de adsorvente e o percentual de remoção.

**TABELA 11.** CONCENTRAÇÕES DE COMPOSTOS FENÓLICOS NO SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL ANTES E APÓS O PERÍODO DE SORÇÃO, MASSA DE COMPOSTOS FENÓLICOS SORVIDOS POR SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL SECO E PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NOS SISTEMAS PREPARADOS PARA DETERMINAR O COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_s$ (µg g <sup>-1</sup> )	$C_e/C_s$	$A_{eq}$ (%)
10,25	8,25	400	0,0206	19,51
22,43	18,21	840	0,0217	18,72
43,06	33,70	1870	0,0180	21,71
55,80	42,65	2630	0,0162	23,57
62,17	47,71	2890	0,0165	23,24
73,12	57,39	3150	0,0182	21,54
88,61	70,93	3540	0,0200	19,97

Os resultados obtidos por estes ensaios estão representados na Figura 29, que relaciona a massa sorvida de compostos fenólicos por unidade de massa de

SSPI seco ( $C_s$ ) e a concentração de compostos no SLPI ( $C_e$ ), após o suposto “equilíbrio” do sistema de sorção à temperatura constante.

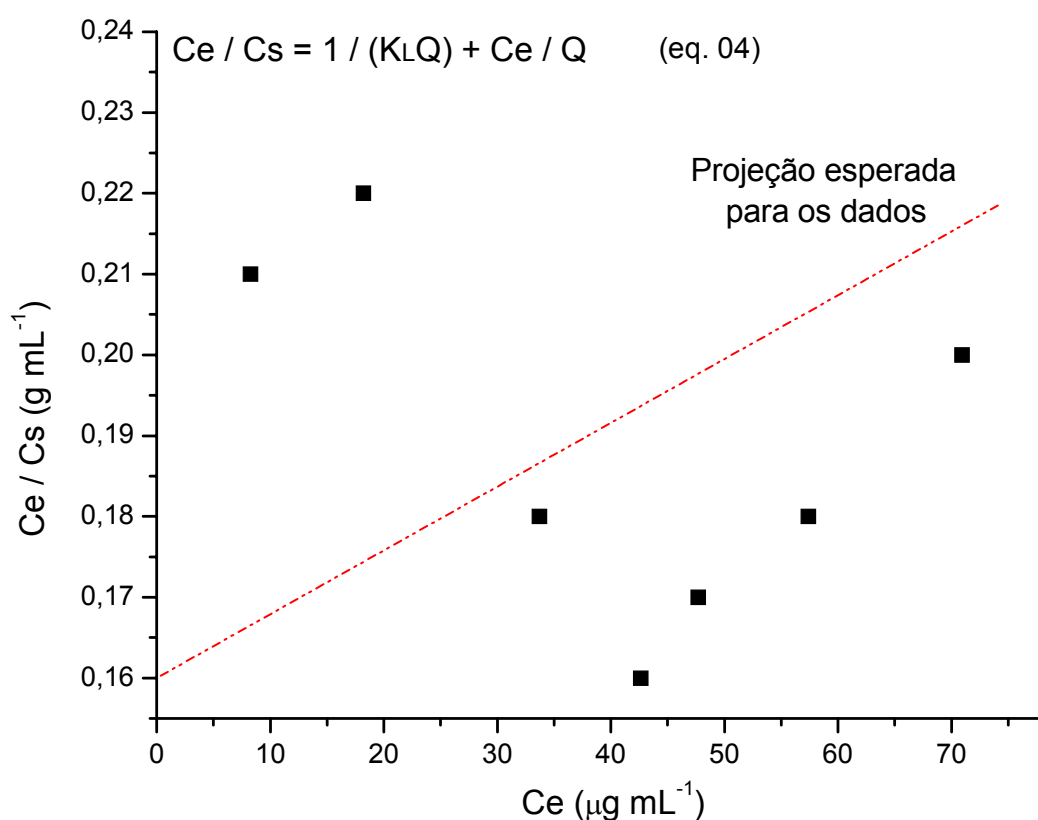


**FIGURA 29.** ISOTERMA - MASSA DE COMPOSTOS FENÓLICOS SORVIDA POR UNIDADE DE MASSA DE SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL SECO VS A CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NO SLPI APÓS O EQUILÍBRIO.

A isoterma obtida (Figura 29) aparenta estar em uma modalidade entre as isotermas do tipo S e do tipo H. Trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. Nesse caso, reflete uma relativa alta afinidade entre o adsorbato e adsorvente, o que indica usualmente, quimissorção, onde há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. (VIEIRA e FALONE, 2004).

As isotermas de Freundlich e Langmuir, também foram empregadas na avaliação da sorção de compostos fenólicos no sistema.

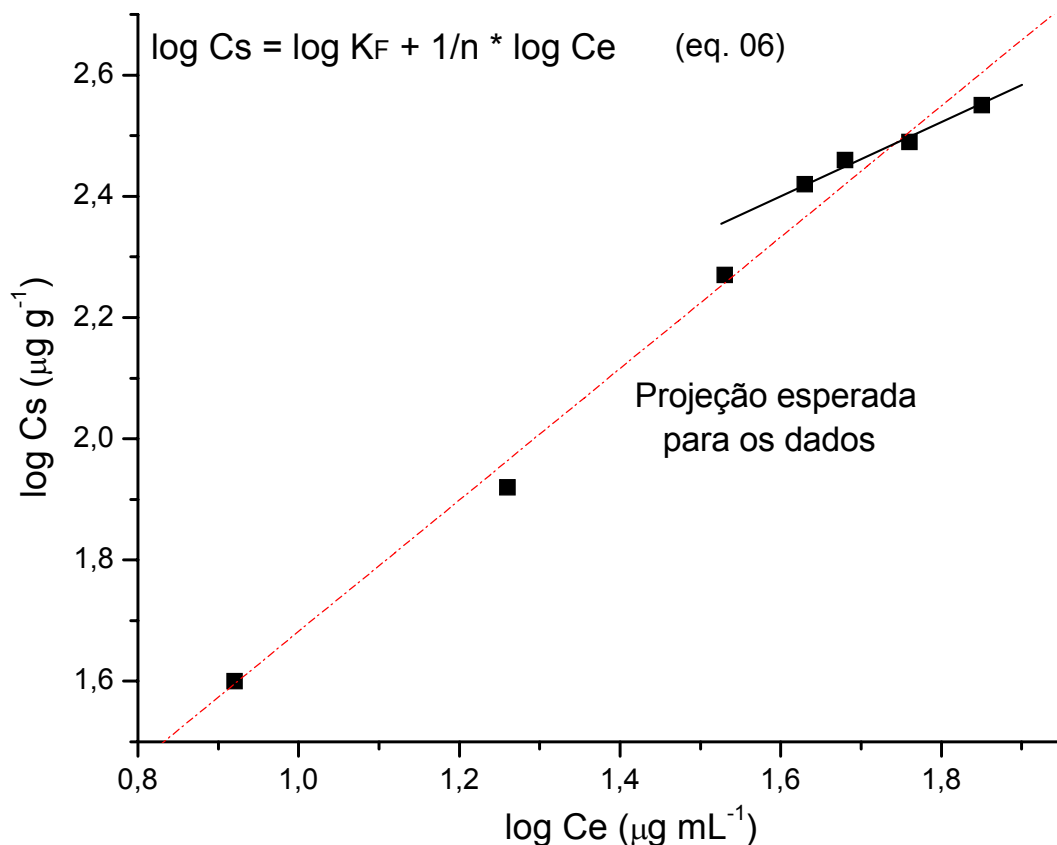
Embora a isoterma obtida aparente ser um caso especial de curva do tipo L (item 2.3.3.), os dados experimentais não se ajustaram à equação de Langmuir (Figura 30), na faixa de concentração estudada. Provavelmente a concentração de fenol utilizada nos ensaios seja muito elevada para se observar o comportamento de quimissorção desenvolvido pelo sistema. O fato dos resultados não terem se ajustado a forma linearizada da equação de Langmuir (equação 04) indica que as interações entre os compostos fenólicos e a superfície do SSPI, não devem ser fortes e, ou, outros compostos presentes no SLPI sejam sorvidos preferencialmente e, ainda, ocorrem interações entre as moléculas sorvidas que influenciam a adsorção dos compostos fenólicos.



**FIGURA 30.** ISOTERMA DE LANGMUIR LINEARIZADA PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS.

Os resultados também não se ajustaram muito bem à equação linearizada de Freundlich, Figura 31. O modelo empírico de Freundlich (equação 05) embora

mais adequado à superfícies heterogêneas, não foi adequado aos dados experimentais, provavelmente, devido a faixa de concentração de compostos fenólicos na qual os experimentos foram realizados.



**FIGURA 31.** ISOTERMA DE FREUNDLICH LINEARIZADA PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS.

Neste modelo supõe-se sorção ilimitada, ou seja, o adsorvente nunca é saturado, atingindo sua capacidade de retenção, o que é uma situação irreal (BORGES, 1997). Mas como pode ser observado na Figura 31, provavelmente, o sistema tenha atingido o “equilíbrio”, fato que leva os dados que trazem essa informação a não se ajustarem a linearização.

## 6. CONCLUSÕES

### 6.1. Análises Químicas e Estatísticas

As análises de AH e CP indicam que as amostras de SLPI estão agrupadas em função do mês de coleta, provavelmente, devido à mudança de frente de mineração e, ou, misturas entre camadas de rochas diferentes.

O coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r$ ) indicou poucas correlações realmente significativas, devido ao número reduzido de amostras e a flutuação entre as análises. As maiores correlações foram observadas entre as variáveis Ca, Cl e Mg.

Após estas análises (químicas e estatísticas) conclui-se que algumas variáveis como Ag, Cd, Co, Li, Mo, Sn, estireno, benzeno, etilbenzeno e o-Xileno não foram relevantes na caracterização do SLPI em função das mesmas estarem no limite de detecção das técnicas utilizadas para a maioria das amostras.

### 6.2. Sorção Desenvolvida por SSPI

A sorção de fenol de soluções sintéticas por SSPI variando o pH de 5,0 a 9,0 e a granulometria do sólido de 0,05 mm e 2,36 mm, não apresenta alterações significativas.

A variação de volume da solução sintética de fenol de 50 mL para 200 mL, mantendo a concentração constante, contribui com pequeno aumento na sorção de fenol por SSPI, provavelmente, porque ao aumentar o volume de solução mantendo-se a concentração de fenol constante há aumento na massa de fenol em solução.

O sistema de adsorção para soluções sintéticas de fenol com não se ajustou a isoterma de Langmuir, apresentando melhor ajuste à isoterma de Freundlich. Embora o  $K_F$  (coeficiente de Freundlich) encontrado indique pequena adsorção, os dados experimentais mostram adsorção de 30 % a 40 % ( $C_e/C_s \approx 0,0712$ ) de fenol por SSPI.

A dessorção de fenol sorvido de soluções sintéticas é inferior a 15,16 % ( $C_e/C_s \approx 0,0184$ ) do total de fenol sorvido por SSPI.

### 6.3. Sorção de Compostos Fenólicos por SSPI



A análise espectroscópica na região do visível de compostos fenólicos presentes no SLPI aplicando o método colorimétrico com 4-aminoantipirina, não se mostrou perfeitamente linear para as condições em que foi realizado, provavelmente, devido a presença de interferentes que não foram removidos das amostras pelo processo de purificação utilizado.

O sistema de sorção SSPI/SLPI não se ajustou as isothermas de Freundlich e Langmuir, apresentando percentual de sorção ( $\approx 22\%$ ,  $C_e/C_s \approx 0,0200$ ) inferior ao observado para SSPI/soluções sintéticas de fenol ( $30\%$  a  $40\%$ ,  $C_e/C_s \approx 0,0712$ ).

As concentrações utilizadas no preparo das soluções sintéticas de fenol na faixa de  $25,00 \text{ mg L}^{-1}$  a  $750,00 \text{ mg L}^{-1}$  e as concentrações de compostos fenólicos presentes no SLPI na faixa de  $10,25 \text{ mg L}^{-1}$  a  $88,61 \text{ mg L}^{-1}$  mostraram-se muito elevadas para a aplicação dos modelos de isothermas de Freundlich e Langmuir.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho permitiu observar inúmeros aspectos relevantes, principalmente, relacionados a manipulação do subproduto líquido de processo industrial, tais aspectos apontam necessidades que podem ser tema de trabalhos futuros.

Dentre outros, pode-se destacar:

a) o estudo da estabilidade das espécies química, presentes no subproduto líquido de processo industrial, depois de retirado do processo de industrialização do xisto, bem como, formas de estocagem e conservação.

b) avaliar o comportamento do subproduto líquido de processo industrial quando aplicado sobre solos naturais e em vegetais como fertilizante ou fitoprotetor.

c) desenvolvimento de metodologias mais eficientes para o tratamento do subproduto líquido de processo industrial.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFONSO, J. C.; SCHMAL, M.; CARDOSO, J. N.; Hydrocarbon distribution in the Irati. *shale oil. Fuel*. v. 73, 3, 363-366, 1994.
- ALLOWAY, B. J.; Heavy metals in soils. London: Blackie A & P, **1993**.
- APHA - American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition. Water Environment Federation, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, DC, USA, 21. ed., **2005** - 5530D.
- ARUGA, R.; NEGRO, G.; OSTACOLI, G.; Multivariate data analysis applied to the investigation of river pollution. *J. Anal. Chem.* v. 346, p. 968-75, **1993**.
- ATKINS, P. W. Físico Química. 6º edição vol.2. Rio de Janeiro, **1999**.
- BARROS NETO, D.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. D.; Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Ed. Unicamp, 2001.
- BELL, P. R. F.; KROL, A. A.; Characterization of leachates from mine waste solids and shale ash from the stuart resource and design of a retort water treatment cell. *Fuel*. v. 69, n. 9, p. 1086-1090, **1990**.
- BORGES, A. F.; de Campos, T. M. P. & Nobre, M. M. M.; Desenvolvimento de um sistema de permeômetros para ensaios de transporte de contaminantes em laboratório, *Solos e Rochas*, São Paulo, 20, (3):191-207, Dez. **1997**.
- CARVALHAES, S. F.; CARDOSO, N. Hidrocarbonetos lineares e ramificados do xisto da Formação Irati. *An. Acad. Bras. Ciênc.* v. 58, n. 1, 17-25, **1986**.
- CEPA, Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada. Acessada em 05 de outubro 2006. <http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/xisto.html>
- CESCONETTO, N.; G.; Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2002**.
- CHUNCAI, Y.; *Sep. Purif. Technol.* **2000**, 19, 237.
- COUTINHO, B. M. F; GOMES, S. A; TEIXEIRA, G. V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno, *Química Nova*, vol 24, nº 6, 808-818, **2001**.
- CRITTENDEN, B.; Selective adsorption. *The Chemical Engineer*, p. 21-24, September **1988**.
- DE ANDRADE, J. P.; Sobre as possibilidades econômicas da industrialização do xisto pirotbetuminoso, "com especial referência à Formação Irati". *Tese de Doutorado*, ET/UFPR, **1953**.

- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed., *American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation*, **1995**.
- ECKENFELDER, W. W. Jr.; *Industrial Water Pollution Control*, New York, Copyright, **1989**.
- ELBACHÁ, A. T.; Estudo da Influência de alguns parâmetros no transporte de massa em solos argilosos. Dissertação de Mestrado - DECIV/PUC-Rio, **1989**.
- ELLIS, J.; KORTH, J.; PENG, L.; Treatment of retort waters from stuart oil shale using high-silica zeolites. *Fuel*, vol. 74 n<sup>o</sup>.6, pp. 860-864, **1995**.
- EPA 846 - 5021 - Volatile Organic Compounds in Soils and Other Solid Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis.
- EPA SW 846 - 8260B - Volatile Organic Compounds by GC/MS.
- EPA SW 846 - 8270C - Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).
- FERNANDES, R.; Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de Mestrado - DEQ/UFSC, **2005**.
- FERREIRA, E. M. M.; Uso de espuma de poliuretano na extração de índio de meio iodeto. *Tese Doutorado - DQ/PUC-Rio*, **2003**.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B.; Principles of Unit Operations. 2.ed. *John Wiley & Sons*, NY, **1980**.
- GELADI, G.; ISAKSSON, H.; LINDQVIST, L.; WOLD, S.; ESBENSEN, K.; Principal component analysis of multivariate images. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 5, n. 3, p. 209-220, **1989**.
- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 3973.
- IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente. Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos. 2<sup>a</sup> Edição, Brasília, **1990**.
- MACHADO, N. R. C. F.; MIOTTO, M. M. D.; Utilização de xisto retortado como matéria-prima em síntese de zeólitas. *Acta Sci. Technol.* v. 28, n. 1, p. 39-45, Jan/Jun, **2006**.
- MANOLI, E.; KOURAS, A.; SAMARA, C.; Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in Northers Greece. *Chemosphere*, v. 56, n. 9, p. 867-878, **2004**.
- MARTENS, H.; NAES, T.; *Multivariate Calibration*; John Wiley & Sons; Chicester, England, **1986**.

- MCBRIDE, M., B.; Environmental Chemistry of Soils. New York OXFORD UNIVERSITY, **1994**.
- MENDES, J.C.; PETRI, S. Geologia do Brasil. *Instituto Nacional do Livro*, Rio de Janeiro, **1971**.
- MEZZARI, I. A.; Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. *Dissertação de Mestrado* - DEQ/UFSC, **2002**.
- MILANI, E. J.; FACCINI, U. F.; SCHERER, C. M.; ARAÚJO, L; CUPERTINO, J. A.; Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician-Cretaceous), Southern Brazil. *Boletim IG-USP: Série Científica*, **1998**, v.29, pp.125-173.
- MINEROPAR, Minerais do Paraná, <http://www.mineropar.pr.gov.br/> - Acessada em 02 de dezembro de **2006**.
- MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C.; Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Quím. Nova*, v.21, n.4, p.467-469, **1998**.
- OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS - 106 *Adsorption/Desorption Using a Batch Equilibrium Method*, **1992**.
- OLIVEIRA, S. H.; Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros. *Dissertação de Mestrado* - DECIV/PUC-Rio, **2002**.
- PEREIRA, S. H.; MELLO, C. S. Aplicações de fertilizantes foliares na nutrição e na produção do pimentão e do tomateiro. **Hortic. Bras.** v.20 n.4, 2002.
- PETROBRAS/SIX; Caracterização da água proveniente do processo de pirólise do xisto. *Relatório Técnico*. Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto, São Mateus do Sul/PR, **2005**. (não disponível)
- PIANARO, S. A.; BERG, E. A. T.; TORRES, E. A.; RODRIGUEZ, A. M.; OLIVEIRA, M. G.; VANESSA MELNICK, V.; SANTOS, A. H.; Caracterização Tecnológica de rejeitos industriais de xisto para fabricação de grês vermelho. *Cerâmica Industrial*, 10 (1) Jan/Fev, **2005**.
- PIMENTEL, P. M.; SILVA, J. C. N.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. *Cerâmica* 52 (**2006**) 194-199.
- POPP, J. H.; Geologia Geral. 2ª ed. *Livros Técnicos e Científicos*, Rio de Janeiro, **1981**.
- REVISTA PETRO & QUÍMICA. v.28, n.263, ago. **2004**. Rio de Janeiro: Valete Editora Técnica.
- ROGERS, J.E.; RILEY, R.G.; LI, S.W.; MANN, D.C.; WILDUNG, R.E.; Microbiological degradation of organic components in oil shale retort water: organic acids. *Applied and environmental microbiology*. vl. 42, n. 5, p. 830-837, **1981**.

- ROSS, S. e OLIVER, J. P.; On physical adsorption. *Interscience*, New York, **1964**.
- RUTHVEN, D. M.; Principles of adsorption and adsorption process. Ed. John Wiley & Sons, New York, **1984**.
- SCHEER, A. P.; Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. *Tese de Doutorado - IQ-UNICAMP*, **2002**.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C.; Identificação espectroscopia de compostos orgânicos. Ed. Guanabara Googan S.A, **1979**.
- SIRCAR, S.; Publications on adsorption science and technology. *Adsorption*, v.6, n.4, p. 359-365, **2000**.
- SIX - Superintendência de Industrialização do Xisto;  
<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/six/conheca/conheca.html> Acessada em 05 de dezembro de **2006**.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- SMEWW 6410B - Extraction Liquid / Liquid - GC / MS.
- STERNBERG, B.; PELL, M.; TORSTENSON, L.; Integrated evaluation of variation in biological, chemical and physical soil properties. *Ambio*, v. 27, p. 9-15, **1998**.
- SUGUIO, K.; Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica. Ed. Edgard Blücher, 4a ed., São Paulo, **1994**.
- SUZUKI, M.; Adsorption engineering. Chemical engineering monographs. *Elsevier*, Kodansha, Tokyo, **1990**.
- TAAFFE, S.; The role of soil organic matter in the degradation the organic contaminants in retort water. *Undergraduate Thesis - Department of Chemical Engineering The University of Queensland*, **2002**.
- TESSARO, C. L.; Preparação de fertilizante potássico de liberação lenta a partir de rejeitos de xisto. *Dissertação de Mestrado - DQ/UFPR*, **1998**.
- USEPA, Environmental Protection Agency - Technical Resource Document: Batchtype Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals, EPA/530-SW-87-006-F. *Office of Solid Waste and Emergency Response*, Washington. 100pp. **1992**.
- USEPA, Environmental Protection Agency - Understanding Variation in Partition Coefficient, K<sub>d</sub>, Values - Volume I: the K<sub>d</sub> Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes, EPA/402-R-99-004A. *Office of Air*, **1999**.

- VEERESH, G., S.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I.; Treatment of phenol and cresols in upflowanaerobic blanket (UASB) process: a review. *Water Research*. v. 39, p. 154–170, **2005**.
- VEGA, M.; PARDO, R.; BARRADO, E.; DEBÁN, L.; Assessment of seasonal and polluting Effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Research*, v. 32, n. 12, p. 3581-3592, **1998**.
- VIEIRA, E. M.; FALONE S. Z.; Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 6, 849-854, **2004**.
- VOUTSA, D.; ZACHARIADIS, G.; SAMARA, C.; KOUIMTZIS, T.; Evaluation of chemical parameters in Aliakmon river in Northers Greece. Dissolved and particulate heavy metals. *J. Environ. Sci. Hlth. Part A: Environ. Sci. Engng* v. 30, p. 1-13, **1995**.
- WENNING, R. J.; ERICKSON, G. A.; Interpretation and analysis of complex environmental data using chemometric methods. *Anal. Chem.* v. 13, p. 446–457, **1994**.
- WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P.; Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 2, n. 3, p. 37-52, **1987**.
- WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. v. 58, n. 2, p. 109-130, **2001**.
- ZALÁN, P. V.; WOLF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; MARQUES, A.; ASTOLFI, M. A.M.; VIEIRA, I. S.; APPI, V. T.; V. T.; NETO, E. V. S.; CERQUEIRA, J.R.; MARQUES, A. **1990**, *The Paraná Basin, Brasil: Origem e evolução de bacias sedimentares*, AAPG Memoir - pp: 601-708.

## 8. ANEXOS

**ANEXO 01.** VALORES MÉDIOS DAS CONCENTRAÇÕES (mg Kg<sup>-1</sup>) DOS ELEMENTOS QUÍMICOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS ANALISADOS POR ICP-OES-MS E GC-MS NO SUBPRODUTO SÓLIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL COLETADO.

Variáveis	LQ mg kg <sup>-1</sup>	mínimo	máximo	média	RSD%
Ag	0,01	0,61	1,60	1,15	0,95
Al	10,0	20850,00	59508,93	34880,67	4,23
As	0,5	6,70	59,40	41,05	2,30
B	50,0	33,80	254,20	176,38	2,25
Ba	30,0	96,90	231,20	149,00	1,20
Ca	10,0	5120,50	13456	8645,90	5,20
Cd	0,05	0,20	0,81	0,60	0,55
Cl	15,0	4,78	744,79	149,60	4,50
Co	0,03	5,10	23,20	17,47	0,84
Cr	1,0	11,80	42,60	33,65	1,23
Cu	0,7	14,00	65,10	50,99	2,23
Fe	15,0	27050,00	51011,61	40646,04	2,60
Hg	0,5	0,10	0,70	0,32	7,25
K	25,0	10923,08	17910,00	13336,59	6,50
Li	0,2	8,90	42,20	28,22	3,20
Mg	0,5	2352	17075,69	6151,25	2,30
Mn	1,0	212,30	689,50	321,12	7,60
Mo	0,5	3,40	16,20	10,39	3,90
Na	20,0	8484,00	14913,48	10823,51	4,30
Ni	0,5	6,50	28,90	22,28	2,90
P	25,0	690,77	1554,00	1218,10	6,20
Pb	0,5	8,00	36,80	23,18	3,21
S	1000,0	15599,42	33524,80	24684,02	5,90
Se	1,0	1,50	2,90	2,21	3,70
Si	20,0	68,40	71,10	70,13	4,91
Sn	0,5	0,83	2,70	2,10	3,26
Te	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	8,25
Ti	2,0	791,50	3505,00	2629,00	4,12
V	0,08	26,45	128,00	96,59	3,69
Zn	5,0	29,80	101,30	81,61	4,65
% sólidos	1,0	92,50	99,00	95,95	12,30
benzeno	0,05	0,17	0,47	0,36	*
tolueno	0,05	1,64	8,48	3,94	*
etil benzeno	0,05	0,31	5,20	1,47	*



Variáveis	LQ mg kg <sup>-1</sup>	mínimo	máximo	Média	RSD%
o-xileno	0,05	0,31	1,47	0,91	*
pentaclorofenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
2-metil-4,6 dinitrofenol	0,05	<0,05	< 0,05	n.d.	-
2-clorofenol	0,05	<0,05	< 0,05	n.d.	-
2,4-dimetilfenol	0,05	0,06	<0,05	n.d.	-
fenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
2,4-diclorofenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
2,6-diclorofenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
4-cloro-3-metilfenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
2,4,6-triclorofenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
2,4,5-triclorofenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
2,3,4,6-tetraclorofenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
2-metilfenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
4-metilfenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
2-nitrofenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
4-nitrofenol	0,05	<0,05	<0,05	n.d.	-
benzo(a)pireno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
benzo(b)fluoranteno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
benzo(k)fluoranteno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
criseno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
acenaftileno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
fluoreno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
antraceno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
benzo(g,h,i)perileno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
fenantreno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
dibenzo(a,h)antraceno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
indeno(1,2,3,cd)pireno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
pireno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
acenafteno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
fluoranteno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
naftaleno	0,01	<0,01	<0,01	n.d.	-
benzo(a)antraceno	0,01	<0,01	< 0,01	n.d.	-
cresóis totais	0,19	<0,19	<0,19	n.d.	-
estireno	0,10	<0,1	< 0,1	n.d.	-
m,p-xilenos	0,10	1,13	6,48	3,56	*
cianeto	0,08	<0,08	<0,08	n.d.	-

L.Q. = LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO; RSD = DESVIO PADRÃO; n.d. = RESULTADOS MENORES DO QUE O LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO; \* TESTES DE RECUPERAÇÃO DENTRO DA FAIXA ACEITÁVEL (60 % – 140 %)

**ANEXO 02. VALORES DAS CONCENTRAÇÕES ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) DOS ELEMENTOS QUÍMICOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS ANALISADOS POR ICP-OES-MS E GC-MS NO SUBPRODUTO LÍQUIDO DE PROCESSO INDUSTRIAL ORIGINAL.**

Variáveis	LQ $\mu\text{g L}^{-1}$	RSD%	abr/28	abr/27	abr/26	abr/25	mar/23	mar/22	mar/21	mar/20	jan/20	jan/19	jan/18	Jan/17	jan/16	dez/23	dez/22	dez/21	dez/20	dez/19
<b>pH</b>	-	0,1	10,27	10,29	10,67	10,51	10,78	10,77	10,76	10,75	10,85	10,93	10,81	10,23	10,12	10,19	10,93	10,21	10,25	10,13
<b>Ag</b>	0,01	-	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007
<b>Al</b>	10,00	3,80	20,13	22,88	61,18	26,35	39,00	65,00	51,00	64,00	28,38	16,26	0,90	28,42	22,24	34,71	26,64	43,29	53,73	46,54
<b>As</b>	0,50	1,55	1486,86	1526,60	1738,44	1603,76	2170,00	2490,00	2520,00	2520,00	1236,60	1413,60	1462,97	1506,04	1240,74	930,25	910,42	990,85	785,01	1892,78
<b>B</b>	50,00	0,80	268,00	272,40	280,90	279,00	246,00	285,00	290,00	274,00	273,78	292,41	293,67	397,57	425,42	212,93	195,82	219,04	182,11	204,00
<b>Ba</b>	30,00	-	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	44,85	45,55	55,64	58,83	56,37	< 30	< 30	< 30	< 30	36,29
<b>Ca</b>	10,00	5,20	53,49	73,85	51,86	39,40	169,00	141,00	155,00	156,00	357,90	293,30	322,30	274,40	275,20	892,50	365,10	904,20	789,20	1352,00
<b>Cd</b>	0,05	-	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<b>Cl</b>	100,00	4,50	1056,80	1284,40	10175,70	1073,41	1290,00	1440,00	1180,00	1040,00	1486,66	1513,07	903,92	1118,49	1232,94	2586,01	748,47	2427,07	1928,67	4130,44
<b>Co</b>	0,03	-	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,15	0,26	0,08	0,30
<b>Cr</b>	1,00	-	1,20	1,20	3,38	1,76	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
<b>Cu</b>	0,70	-	0,70	28,50	< 0,7	< 0,7	2,00	< 0,7	< 0,7	< 0,7	9,37	8,24	8,54	5,55	9,55	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7
<b>Fe</b>	15,00	1,80	80,27	81,78	516,50	64,46	35,00	11,00	42,00	63,00	113,66	116,19	117,77	113,50	93,49	71,18	132,25	84,45	102,15	94,15
<b>Hg</b>	0,50	6,20	4,81	3,46	5,10	9,50	6,00	0,60	2,00	2,00	< 0,5	0,57	1,00	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,96	< 0,5	< 0,5	< 0,5
<b>K</b>	25,00	6,50	174,70	220,80	163,30	178,20	293,00	310,00	332,00	419,00	566,20	593,40	103,00	325,00	342,60	496,30	84,70	466,90	345,70	638,80
<b>Li</b>	0,20	-	2,00	0,30	1,00	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
<b>Mg</b>	0,50	2,30	173,10	196,30	201,30	114,40	154,00	151,00	147,00	160,00	144,34	127,71	120,37	107,51	153,94	428,27	146,84	450,00	400,97	653,17
<b>Mn</b>	1,00	7,60	5,70	3,00	5,75	2,12	3,00	14,00	3,00	3,00	2,47	2,54	3,25	3,44	3,89	4,88	4,13	4,72	4,34	14,29
<b>Mo</b>	0,50	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
<b>Na</b>	20,00	3,00	5320,20	14780,00	371400,00	4127,00	3132,00	7163,00	3125,00	3257,00	4346,00	3170,00	1140,00	3026,00	3504,00	9570,00	3628,00	9637,00	7472,00	7374,00
<b>Ni</b>	0,50	-	1,20	1,50	14,20	1,70	2,00	3,00	2,00	2,00	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
<b>P</b>	25,00	6,20	90,50	100,30	291,77	149,30	25,00	25,00	25,00	25,00	38,85	28,34	20,92	43,34	37,72	71,14	44,75	68,99	81,36	261,87
<b>Pb</b>	0,50	-	1,40	0,98	1,10	2,94	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
<b>S</b>	1000,00	4,90	88473,50	94045,00	2594450,00	572312,00	596300,00	251300,00	331200,00	274100,00	214049,00	421900,00	190345,00	44509,35	29433,95	34914,30	589775,00	32002,00	25406,70	43814,70
<b>Se</b>	1,00	1,70	1493,10	1545,00	1703,10	1633,67	906,00	914,00	909,00	933,00	1044,64	1112,33	1189,11	1322,81	1134,18	640,14	799,92	643,40	560,62	764,75
<b>Si</b>	20,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	314,52	224,51	255,38	243,68	220,14	990,19	279,70	1006,56	1037,18	1112,40
<b>Sn</b>	1,00	-	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
<b>Te</b>	1,00	-	2,30	1,58	3,20	2,90	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
<b>Ti</b>	2,00	-	47,80	16,70	181,20	92,87	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
<b>V</b>	0,08	-	2,70	0,20	0,65	0,41	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	2,08	0,51	2,12	1,88	10,69
<b>Zn</b>	5,00	3,65	16,40	48,81	24,01	13,35	18,00	7,00	9,00	7,00	47,05	18,26	27,71	28,00	12,39	43,68	26,05	47,32	10,28	9,49
<b>Estireno</b>	1,00	-	0,00	0,00	0,00	2,80	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
<b>Cresóis</b>	20000,00	*	74566,00	210918,00	85498,00	159496,00	0,00	37697,00	152338,00	133767,00	169133,00	165086,00	145767,00	157378,00	170416,00	143883,00	119829,00	127771,00	118029,00	142193,00
<b>Benzeno</b>	1,00	-	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	7,00	7,00	6,00	3,00	4,00

Variáveis	LQ µg L <sup>-1</sup>	RSD%	abr/28	abr/27	abr/26	abr/25	mar/23	mar/22	mar/21	mar/20	jan/05	jan/04	jan/03	jan/02	jan/01	dez/23	dez/22	dez/21	dez/20	dez/19
Cianeto	0,02	-	0,11	0,20	0,79	0,29	0,00	0,23	0,25	0,16	0,00	<1,0	<1,0	<1,0	10,00	<1,0	2,00	<1,0	<1,0	<1,0
Tolueno	1,00	*	14,00	87,00	1047,00	124,00	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,00	<1,0	91,00	2,00	121,00	10,00	31,00	11,00	7,00	17,00
Etil-benzeno	1,00	-	2,10	1,60	69,00	3,50	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	10,00	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
o-Xileno	1,00	-	<1,0	<1,0	24,00	1,70	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,00	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
m,p-Xileno	2,00	*	2,00	2,00	39,00	3,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	7,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
2,4-Dimetil-fenol	10000,00	*	12622,00	26719,00	20601,00	34306,00	27033,00	21869,00	37624,00	25726,00	47574,00	46197,00	37580,00	34200,00	32920,00	29737,00	23969,00	25631,00	24436,00	26034,00
Fenol	1000,00	*	34882,00	92373,00	33662,00	77595,00	48828,00	60971,00	103867,00	73183,00	77298,00	78274,00	68517,00	81954,00	41475,00	69989,00	59179,00	65667,00	61221,00	73821,00
2-Metil-fenol	10000,00	*	22898,00	72283,00	30194,00	54517,00	41231,00	37697,00	62421,00	44338,00	57420,00	54980,00	48120,00	51391,00	51697,00	43511,00	35955,00	38267,00	34680,00	46133,00
4-Metil-fenol	10000,00	*	51668,00	138630,00	55303,00	104570,00	78014,00	76478,00	0,00	89428,00	111712,00	110106,00	97654,00	109500,00	111400,00	100370,00	83873,00	89504,00	83347,00	96059,00
Pentaclorofenol	1000,00	-	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000
2-Metil-4,6dinitrofenol	1000,00	-	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000
2-Clorofenol	1000,00	-	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000
2,4-Diclorofenol	1000,00	-	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000
2,6-Diclorofenol	1000,00	-	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000
4-Cloro-3-Metilfenol	1000,00	-	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000
2,4,6-Triclorofenol	1000,00	-	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000
2,4,5-Triclorofenol	1000,00	-	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000
2,3,4,6-Tetraclorofenol	1000,00	-	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000
2-Nitrofenol	1000,00	-	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000
4-Nitrofenol	1000,00	-	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Benzo(a)pireno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Benzo(b)fluoranteno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Benzo(k)fluoranteno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Criseno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Acenafileno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Fluoreno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Antraceno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Benzo(g,h,i)perileno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Fenantreno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Dibenzo(a,h)antraceno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Indeno(1,2,3,cd)pireno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Pireno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Antraceno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Fluoranteno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Naftaleno	50,00	-	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Benzo(a)antraceno	50,00		<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50

L.Q. = LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO; RSD = DESVIO PADRÃO; n.d. = RESULTADOS MENORES DO QUE O LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO; \* TESTES DE RECUPERAÇÃO DENTRO DA FAIXA ACEITÁVEL (60 % – 140 %)