

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
TECNOLOGIA AMBIENTAL

LUIS MEDEIROS DE LUCENA

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM O CARVÃO ATIVADO
PROVENIENTE DO ENDOCARPO DE COCO (*COCCUS NUCIFERA L.*) PARA
REMOÇÃO DE COR, DQO E TOXICIDADE DE EFLUENTE TÊXTIL

Caruaru, 2018

LUIS MEDEIROS DE LUCENA

**ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM O CARVÃO ATIVADO
PROVENIENTE DO ENDOCARPO DE COCO (*COCCUS NUCIFERA L.*) PARA
REMOÇÃO DE COR, DQO E TOXICIDADE DE EFLUENTE TÊXTIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental do Centro Acadêmico do Agreste da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental

Orientador: Prof.^a Dr.^a Sávvia Gavazza

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Paula Silveira Paim

Caruaru, 2018

Catálogo na fonte:
Bibliotecária – Paula Silva CRB/4 - 1223

L935e Lucena, Luis Medeiros de.
Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (*Coccus Nucifera* L.) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil. / Luis Medeiros de Lucena. – 2018.
134f.; il.: 30 cm.

Orientadora: Sália Gavazza dos Santos Pessôa.

Coorientadora: Ana Paula Silveira Paim.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2018.

Inclui Referências.

1. Processos químicos. 2. Carvão – Pesquisa (Pernambuco). 3. Corantes e tingimento. (Pernambuco). 4, Coco (Pernambuco). 5. Roupas – Confecção (Pernambuco). 6. Lavanderias e tinturarias (Pernambuco). I. Pessôa, Sália Gavazza dos Santos (Orientadora). II. Paim, Ana Paula Silveira (Coorientadora). III. Título.

620 CDD (23. ed.)

UFPE (CAA 2018-037)

LUIS MEDEIROS DE LUCENA

**ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM O CARVÃO ATIVADO
PROVENIENTE DO ENDOCARPO DE COCO (*COCCUS NUCIFERA L.*) PARA
REMOÇÃO DE COR, DQO E TOXICIDADE DE EFLUENTE TÊXTIL**

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

Aprovado, em 05 de fevereiro de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Sália Gavazza dos Santos Pessôa (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Nélia Henriques Callado (Examinador Externo)
Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

Prof.^a Dr.^a Claudete Fernandes Pereira (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

À Deus, pela sua grande contribuição em minha vida
À minha esposa Elaine, pelo seu amor e dedicação
À minha filha Tarcila, pela sua alegria espontânea em meus momentos de estudo
Aos meus pais, pelos ensinamentos de vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar força e coragem para que pudesse chegar até aqui, foram muitos os obstáculos, mas felizmente Deus sempre me passou o melhor mapa para desviar das grandes pedras no meu caminho.

Aos meus pais Maria das Graças e Piragibe de Lucena (*In memoriam*) por sempre terem me apoiado e acreditado no meu objetivo de vida.

À minha esposa Elaine pelo infinito apoio em todos os momentos difíceis e à minha filha Tarcila pela alegria sempre presente no meu dia a dia. Vocês foram fundamentais para alcançar tudo que parecia ser difícil e impossível.

Ao restante de minha família e principalmente ao meu avô Antonio Dantas (*In memoriam*) um Alquimista nato, que através de suas estequiometrias caseiras conseguia traduzir a química como sendo algo fácil de ser compreendido.

Aos meus orientadores Prof.^a Sávia Gavazza e Prof.^a Ana Paula Silveira Paim, pela seriedade na orientação e construção desta pesquisa, além dos valiosos questionamentos e sugestões que subsidiaram o desenvolvimento deste trabalho.

À Lavanderia Têxtil Nillo Jeans e ao seu proprietário Mavíael Barbosa, por terem disponibilizado de forma ampla, as instalações da empresa e o efluente utilizado no desenvolvimento desse estudo.

Ao Laboratório de carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba, em especial ao Prof. Rennio Felix de Sena. Por terem disponibilizado a amostra de carvão ativado utilizada nessa pesquisa, bem como alguns ensaios de caracterização e os valiosos ensinamentos sobre adsorventes preparados a partir de matrizes naturais.

Ao Laboratório de Química da Universidade Federal de Pernambuco do Centro Acadêmico do Agreste, em Caruaru. Em especial à Prof.^a Érika Pinto Marinho e aos técnicos: Henrique, Agilson, Wagner, Claudete e Amanda, que deram o suporte necessário nos ensaios de caracterização.

À Prof.^a Valderez P. Ferreira e a técnica Emília, ambas pertencentes ao Núcleo de Estudos Geoquímicos - Laboratório de Isótopos Estáveis (NEG-Labise) do Departamento de Geologia da UFPE. Pelo apoio nos ensaios de caracterização de Fluorescência de raio X.

À Prof.^a Simone Machado, pela importante colaboração científica em meu exame de qualificação, pela excelência nas aulas do mestrado e pela contribuição no ambiente profissional.

À Prof.^a Elizabeth Pastich, pelo apoio inicial em minha pesquisa do mestrado e pela contribuição profissional no LEA.

À Prof.^a Kenia Kelly, pela valiosa colaboração nos ensaios de toxicidade, assim como na rotina acadêmica e profissional.

Ào Prof. Eden Cavalcanti, pelos ensinamentos na área de adsorção e pelas amostras de carvão que foram disponibilizadas para posteriores estudos.

À técnica Alessandra Maura, obrigado por partilhar das experiências profissionais e apoiar meu trabalho de mestrado em todas as dificuldades que surgiram ao longo do mesmo.

À Universidade Federal de Pernambuco, principalmente à todas as pessoas que fazem ou fizeram parte do Laboratório de Engenharia Ambiental (Professoras, Colegas de trabalho, alunos e agregados). Neste setor sempre tive um apoio essencial para obter êxito na minha caminhada acadêmica, assim como tive também a oportunidade de poder colaborar para o crescimento de tantas outras pessoas. Agradeço muito pelo enorme aprendizado adquirido na rotina desse laboratório, assim como pelas alegrias e reconhecimentos disfrutados.

Em especial para a Prof.^a Sália Gavazza, que sempre esteve acompanhando as minhas atividades profissionais e acadêmicas desde que cheguei em Caruaru à procura de novos desafios. Considero um privilégio, poder disfrutar da sua simplicidade e da sua sabedoria inesgotável. Tenho imensa gratidão por tudo que tem feito, sem medir qualquer distância que seja para poder me ajudar.

Aos colegas de mestrado, docentes e servidores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, pelo apoio e suporte necessário nos momentos fundamentais.

Aos demais amigos e colegas, que partilharam comigo das alegrias e dificuldades durante todo esse processo, com palavras de incentivo e muita motivação. Sintam-se todos abraçados e saibam que terão a minha gratidão sempre.

RESUMO

No presente estudo, a adsorção de efluentes têxteis, utilizando carvão ativado do endocarpo de coco (*Coccus Nucifera L.*) foi avaliada. A eficiência da adsorção foi investigada sobre a remoção de cor verdadeira e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) de efluente têxtil real e sintético, contendo o corante tetra-azo Direct Black 22. Foram determinadas as melhores condições experimentais dentre as avaliadas, utilizando o planejamento fatorial 2^4 com ponto central, isotermas de adsorção e estudo cinético. Também foram realizados ensaios de granulometria, teor de umidade, FTIR e Fluorescência de raio X. Os ensaios de caracterização do adsorvente indicaram área superficial BET de $658,89 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, com diâmetro médio dos poros de $32,95 \text{ \AA}$, o que o caracteriza segundo a IUPAC como adsorvente mesoporoso. O Número de iodo obtido foi de $644,57 \text{ mg I}_2.\text{g}^{-1}$. A massa específica aparente obtida foi de $0,68 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. O ponto de carga zero (PCZ) foi 8,03. Os grupos de superfície determinados pelo método de Boehm foram predominantemente básicos com concentração de $0,27 \text{ mEq.g}^{-1}$, seguido dos grupos ácidos com a concentração de grupos fenólicos de $0,13 \text{ mEq.g}^{-1}$, grupos lactônicos $0,07 \text{ mEq.g}^{-1}$ e grupos carboxílicos com $0,04 \text{ mEq.g}^{-1}$. Em relação ao tratamento do efluente, os melhores resultados foram obtidos para a quantidade de adsorvente de 2,0 g, velocidade de agitação de 200 rpm, temperatura de 25°C e tempo de contato de 120 minutos. No estudo cinético realizado, o modelo que melhor representou os dados experimentais de remoção do corante foi de pseudo-segunda ordem, acompanhado da isoterma de adsorção de Langmuir. A eficiência média de remoção de cor verdadeira no efluente têxtil real e sintético foi de 96% e 98% e para a DQO de 68% e 66 %, respectivamente. Além do carvão ativado de endocarpo de coco, também foi utilizado outro adsorvente com grau analítico P.A, marca Merck, para controle analítico nos testes experimentais. No ensaio de fitotoxicidade com *Lactuca sativa L.*, houve a diminuição na toxicidade do efluente têxtil sintético e real após o tratamento por adsorção. Os dados obtidos neste estudo sobre adsorção, mostraram que o carvão ativado produzido com o endocarpo de coco, apresentou um significativo potencial para remoção de cor verdadeira, DQO e toxicidade do efluente têxtil.

Palavras-chave: Efluente têxtil. Adsorção. Carvão ativado. Adsorventes naturais. Corantes azo. Fitotoxicidade.

ABSTRACT

In the present study, the adsorption of textile effluents using activated carbon of the coconut endocarp (*Coccus Nucifera L.*) was evaluated. The adsorption efficiency was investigated on the true color removal and the Chemical Oxygen Demand (COD) of real and synthetic textile effluent containing the tetra-azo dye Direct Black 22. The best experimental conditions were determined among the evaluated ones, using the factorial design 2^4 with center point, adsorption isotherms and kinetic study. Granulometry, humidity content, FTIR and X-ray Fluorescence tests were also performed. The adsorbent characterization tests indicated a BET surface area of $658.89 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, with a mean pore diameter of 32.95 \AA , which characterizes it according to IUPAC as mesoporous adsorbent. The obtained iodine number was $644.57 \text{ mg I}_2.\text{g}^{-1}$. The apparent specific mass obtained was $0.68 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. The zero load point (PCZ) was 8.03. Surface groups determined by the Boehm method were predominantly basic at a concentration of 0.27 mEq.g^{-1} , followed by the acid groups with the concentration of phenolic groups of 0.13 mEq.g^{-1} , lactonic groups 0.07 mEq.g^{-1} and carboxyl groups with 0.04 mEq.g^{-1} . In relation to the effluent treatment, the best results were obtained for the adsorbent amount of 2.0 g, agitation speed of 200 rpm, temperature of 25°C and contact time of 120 minutes. In the kinetic study carried out, the model that best represented the experimental data of dye removal was of pseudo-second order, accompanied by the Langmuir adsorption isotherm. The average true color removal efficiency in the actual and synthetic textile effluent was 96% and 98% and for the COD of 68% and 66%, respectively. In addition to the coconut endocarp activated carbon, another adsorbent with analytical grade P.A, Merck brand, was also used for analytical control in the experimental tests. In the phytotoxicity assay with *Lactuca sativa L.*, the toxicity of the synthetic and actual textile effluent decreased after the adsorption treatment. The data obtained in this study on adsorption, showed that the activated carbon produced with the coconut endocarp presented a significant potential for removal of true color, COD and toxicity of the textile effluent.

Keywords: Textile effluent. Adsorption. Activated carbon. Natural adsorbents. Azo dyes. Phytotoxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fotografia do Rio Capibaribe, com poluição causada pelo lançamento de efluente têxtil pelas lavanderias da região.....	28
Figura 2 - Estrutura química do corante Direct Black 22 (C.I. 35435).....	29
Figura 3 - Esquema com os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.....	39
Figura 4 - Estrutura do coco com as respectivas partes constituintes	43
Figura 5 - Fotografia de descarte de cascas de coco em lixo a céu aberto, após o consumo ...	44
Figura 6 - Diagrama esquemático apresentando as etapas do trabalho experimental.	51
Figura 7 - Fluxograma do processo de preparação do carvão ativado de estudo	54
Figura 8 - Fotografia dos equipamentos utilizados para preparação do carvão ativado de endocarpo de coco (a) Forno elétrico tubular CHINO. (b) Gerador de vapor CHINO.....	55
Figura 9 - Fotografia de equipamento microporosímetro ASAP 2020 do LCA.	57
Figura 10 - Fotografia do equipamento de fluorescência de raio X Rigaku modelo ZSX Primus II.	60
Figura 11 - Fotografia do Equipamento de FTIR, Shimadzu IRPrestige-21.....	61
Figura 12 - Fotografia de equipamento incubadora do tipo shaker de marca INNOVA	63
Figura 13 - Fotografia de peças de jeans com diferentes efeitos, produzidas pela lavanderia têxtil de estudo.....	66
Figura 14 - Fotografia de lodo gerado em tratamento físico-químico produzido pela lavanderia de estudo. (a) Leito de secagem de Lodo. (b) Lodo físico-químico.....	67
Figura 15 - Fotografia de conjunto de filtração a vácuo.....	69
Figura 16 - Fotografia de equipamento Termoreator Spectroquant TR 420.	72
Figura 17 - Fotografia da embalagem das sementes de alface utilizadas no ensaio de fitotoxicidade.....	73
Figura 18 - Fotografia de placa de petri com a ordem de distribuição das sementes de alface.	74
Figura 19 - Fotografia de paquímetro digital com medição do comprimento da raiz.	75
Figura 20 - Diagrama com as etapas do ensaio de fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i> L.....	76
Figura 21 - Fotografia de amostra de efluente sintético antes e após o tratamento por adsorção de 120 minutos, com o adsorvente CAPEC.	108
Figura 22 - Fotografia de amostra de efluente sintético antes e após o tratamento por adsorção de 120 minutos, com o adsorvente CAPP.	108

Figura 23 - Fotografia de amostra de efluente têxtil real antes e após o tratamento por adsorção com o adsorvente CAPEC.....	112
Figura 24 - Fotografia de amostra de efluente têxtil real antes e após o tratamento por adsorção, com o adsorvente CAPP.	113

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Resultados obtidos para ponto de carga zero do carvão ativado de endocarpo de coco - CAPEC	82
Gráfico 2 - Resultados obtidos para o ponto de carga zero do carvão ativado de grau analítico - CAPPa	82
Gráfico 3 - Espectros de FTIR nas amostras de adsorventes CAPPa e CAPEC	85
Gráfico 4 - Varredura espectral do efluente sintético de estudo, no comprimento de onda de 190 a 1090 nm	86
Gráfico 5 - Curva de calibração do corante Direct Black 22	87
Gráfico 6 - Gráfico de Pareto do adsorvente CAPEC com a influência das variáveis: Quantidade de adsorvente (g), Temperatura (°C), Rotação (RPM) e Tempo (minutos) na remoção de DQO (a) e cor verdadeira (b)	90
Gráfico 7 - Gráfico de cubo de resposta para o parâmetro DQO no adsorvente CAPEC	91
Gráfico 8 - Gráfico de cubo de resposta para o parâmetro cor verdadeira no adsorvente CAPEC	91
Gráfico 9 - Gráfico de Pareto do adsorvente CAPPa com a influência das variáveis Quantidade de adsorvente (g), Temperatura (°C), Rotação (RPM) e Tempo (minutos) na remoção de DQO (a) e de Cor (b).....	95
Gráfico 10 - Gráfico de cubo de resposta para o parâmetro DQO com adsorvente CAPPa ..	96
Gráfico 11 - Gráfico de cubo de resposta para o parâmetro cor verdadeira com adsorvente CAPPa	96
Gráfico 12 - Isotermas de adsorção para os carvões ativados (a) CAPEC, (b) CAPPa	99
Gráfico 13 - Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo da isoterma de Langmuir. (a) CAPEC, (b) CAPPa.....	99
Gráfico 14 - Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo da isoterma de Freundlich. (a) CAPEC, (b) CAPPa	100
Gráfico 15 - Concentração remanescente de DB22 em função do tempo, para os adsorventes (a) CAPEC e (b) CAPPa	102
Gráfico 16 - Dados experimentais e linearizações para o modelo de pseudo-primeira ordem de concentração de DB22. (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa	104
Gráfico 17 - Dados experimentais e linearizações para o modelo de pseudo-segunda ordem de concentração de DB22. (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa.	104

Gráfico 18 - Concentração de cor verdadeira no efluente sintético em função do tempo. (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa	105
Gráfico 19 - Dados experimentais e linearizações para o modelo de pseudo-primeira ordem de concentração de cor verdadeira (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa.....	106
Gráfico 20 - Dados experimentais e linearizações para o modelo de pseudo-segunda ordem de concentração de cor verdadeira (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa.....	107
Gráfico 21 - Concentração de DQO no efluente sintético em função do tempo (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa	109
Gráfico 22 - Dados experimentais e linearizações para o modelo de pseudo-primeira ordem de concentração de DQO (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa.....	110
Gráfico 23 - Linearizações para o modelo de pseudo-segunda ordem de concentração de DQO (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa	110
Gráfico 24 - Resultados médios de fitotoxicidade no efluente sintético nos parâmetros avaliados (a) Crescimento da raiz (%) e (b) Índice de germinação (%).....	117
Gráfico 25 - Resultados médios de fitotoxicidade no efluente têxtil real. (a) Crescimento da raiz (%) e (b) Índice de germinação (%)	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Etapas sequenciais comumente observadas no processo produtivo de uma lavanderia têxtil e os resíduos produzidos em cada etapa	26
Tabela 2 - Porosidade de sólidos segundo a IUPAC	38
Tabela 3 - Composição química do efluente têxtil sintético	64
Tabela 4 - Composição química da solução B utilizada na preparação do efluente sintético ..	65
Tabela 5 - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^4 com ponto central	67
Tabela 6 - Matriz de planejamento fatorial aplicada aos ensaios com os adsorventes CAPEC e CAPP A	68
Tabela 7 - Volumes de amostras e massas correspondentes de carvão ativado para determinação dos constituintes adsorvíveis	70
Tabela 8 - Resultados da análise superficial no adsorvente de estudo	77
Tabela 9 - Resultados da determinação granulométrica	78
Tabela 10 - Resultados do ensaio de massa específica aparente	78
Tabela 11 - Resultados do ensaio de determinação de umidade	79
Tabela 12 - Resultados do ensaio de determinação do número de iodo	80
Tabela 13 - Resultados do ensaio realizado pelo método de Boehm	80
Tabela 14 - Resultados da análise elementar para o carvão ativado de endocarpo de coco.....	83
Tabela 15 - Matriz de planejamento fatorial 2^4 com ponto central do adsorvente CAPEC	88
Tabela 16 - Análise do efeito, desvio padrão e significância estatística (p-valor) para as variáveis analisadas no adsorvente CAPEC	89
Tabela 17 - Matriz de planejamento fatorial 2^4 com ponto central do adsorvente CAPP A	93
Tabela 18 - Análise do efeito, desvio padrão e significância estatística (p-valor) para as variáveis analisadas no adsorvente CAPP A	94
Tabela 19 - Dados da isoterma de adsorção sobre o carvão CAPEC e resultados ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich	98
Tabela 20 - Dados da isoterma de adsorção sobre o carvão CAPP A e resultados ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich	98
Tabela 21 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich nos adsorventes CAPEC e CAPP A	100
Tabela 22 - Estudo de remoção do corante DB22 pelo adsorvente CAPEC	101
Tabela 23 - Estudo de remoção do corante DB22 pelo adsorvente CAPP A	101
Tabela 24 - Eficiência de remoção de corante DB22 em função do tempo	103

Tabela 25 - Parâmetros cinéticos de remoção de DB22 ajustados para o modelo de pseudo-primeira ordem	104
Tabela 26 - Parâmetros cinéticos para remoção de DB22, ajustados para o modelo de pseudo-segunda ordem	104
Tabela 27 - Eficiência de remoção de cor verdadeira em função do tempo.....	106
Tabela 28 - Parâmetros cinéticos determinados para remoção de cor verdadeira, ajustados no modelo de pseudo-primeira ordem	107
Tabela 29 - Parâmetros cinéticos determinados para remoção de cor verdadeira, ajustados no modelo de pseudo-segunda ordem	107
Tabela 30 - Eficiência de remoção de DQO em função do tempo.....	109
Tabela 31 - Parâmetros cinéticos determinados para remoção de DQO, ajustados no modelo de pseudo-primeira	110
Tabela 32 - Parâmetros cinéticos determinados para remoção de DQO, ajustados no modelo de pseudo-segunda ordem	110
Tabela 33 - Resultados de cor verdadeira no efluente têxtil real, antes e após o tratamento com o adsorvente CAPEC	111
Tabela 34 - Resultados de cor verdadeira no efluente têxtil real, antes e após o tratamento com o adsorvente CAPPa.....	112
Tabela 35 - Resultados de DQO no efluente têxtil real, antes e após o tratamento com o adsorvente CAPEC.....	113
Tabela 36 - Resultados de DQO no efluente têxtil real, antes e após o tratamento com o adsorvente CAPPa.....	114
Tabela 37 - Resultados de fitotoxicidade no efluente sintético antes e após tratamento com os adsorventes CAPEC e CAPPa.....	116
Tabela 38 - Resultados de fitotoxicidade no efluente real na primeira coleta. Antes e após o tratamento com os adsorventes CAPEC e CAPPa	118
Tabela 39 - Resultados de fitotoxicidade no efluente real na segunda coleta. Antes e após o tratamento com os adsorventes CAPEC e CAPPa	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C.	Antes de Cristo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer, Emmett e.Teller
CA	Carvão ativado
CAA	Centro Acadêmico do Agreste
CAPPA	Carvão ativado pulverizado de grau analítico
CAPEC	Carvão ativado pulverizado de endocarpo de coco
CAS	Chemical Abstract Service
$\equiv\text{CH}$	Grupo funcional metino
CO_2	Gás carbônico
cm	Centímetro
C.I.	Colour index
CPRH	Companhia Pernambucana de Recursos Hídricos
DB22	Direct Black 22
DB78	Direct Blue 78
DR31	Direct Red 31
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
I_2	Iodo
K	Kelvin
KBr	Brometo de potássio
L	Litro
LCA	Laboratório de carvão ativado
LEA	Laboratório de Engenharia Ambiental
m	Metro
mEq	Miliequivalente
mg	Miligramas
mL	Mililitros

mol	Grandeza utilizada para expressar a quantidade de átomos e moléculas
mM	Milimol
MPPE	Ministério Público de Pernambuco
m/v	Massa sobre volume
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
NaHCO	Bicarbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira de Regulamentação
N ₂	Gás nitrogênio
-N=N-	Grupo funcional azo
NEG-Labise	Núcleo de Estudos Geoquímicos - Laboratório de Isótopos Estáveis
nm	Nanômetro
-NO ₂	Grupo funcional nitro
OH	Grupo funcional hidroxila
P.A	Pro Analyse (sigla em inglês)
PB	Paraíba
PCZ	Ponto de carga zero
PE	Pernambuco
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
POA	processos oxidativos avançados
RPM	Rotação por minuto
TACs	Termos de Ajustamento de Conduta
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UH	Unidade Hazen
UV/VIS	Ultravioleta e visível

LISTA DE SÍMBOLOS

±	Mais ou menos
Å	Ângstrom
°C	Grau Celsius
µs	Micro Siemens
µm	Micrômetro
n°	Número
p/p	Unidade de concentração peso-peso
%	Percentual
λ _{max}	Absorção máxima de radiação em termos de comprimento de onda
cm ³	Centímetro cúbico
cm ²	Centímetro quadrado
C _e	A concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg.L ⁻¹)
E _{oxid} °	Potencial de oxidação
g	Gramas
h	Hora
k ₁	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
k ₂	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
K _L	Constante de Langmuir
K _F	Constante de Freundlich
L	Litro
Ln	Logaritmo neperiano
Log ₁₀	Logaritmo na base 10
p-valor	Probabilidade de significância
q _e	A quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g ⁻¹)
q _m	Quantidade máxima de soluto adsorvido na monocamada completa (mg.g ⁻¹)
R ²	Coefficiente de correlação
R _L	Fator de separação
US\$	Unidade de moeda correspondente ao dólar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Problemática e justificativa	21
2	OBJETIVOS	24
2.1	Objetivo Geral	24
2.1.1	<i>Objetivos Específicos</i>	24
3	REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1	Lavanderias têxteis	25
3.1.1	<i>O Efluente têxtil</i>	27
3.1.2	<i>Corantes Têxteis</i>	28
3.2	Métodos de tratamento de efluentes têxteis	29
3.2.1	<i>Tratamento biológico</i>	30
3.2.2	<i>Processos oxidativos avançados</i>	30
3.2.3	<i>Tratamento físico-químico</i>	31
3.2.4	<i>Tratamento por filtração em membranas</i>	31
3.2.5	<i>Tratamento por adsorção</i>	32
3.3	Adsorção	32
3.3.1	<i>Isotermas de adsorção</i>	33
3.3.1.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	34
3.3.1.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	35
3.3.2	<i>Estudo cinético de adsorção</i>	36
3.4	Adsorventes	37
3.4.1	<i>Carvão ativado</i>	37
3.5	Estado da arte sobre adsorventes produzidos com resíduos agrícolas	39
3.5.1	<i>A espécie <i>Coccus nucifera L.</i></i>	43
3.6	Caracterização de adsorventes	45
3.6.1	<i>Área superficial e porosidade - BET</i>	45
3.6.2	<i>Determinação do número de iodo</i>	45
3.6.3	<i>Determinação de grupos ácidos e básicos de superfície - Boehm</i>	46
3.6.4	<i>Ponto de carga zero</i>	46
3.6.5	<i>Fluorescência de Raios X</i>	47

3.6.6	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	47
3.7	Planejamento fatorial do experimento de adsorção	48
3.8	Teste de fitotoxicidade	49
4	METODOLOGIA	50
4.1	Materiais utilizados	51
4.1.1	<i>Reagentes Químicos</i>	51
4.1.2	<i>Equipamentos</i>	52
4.1.3	<i>Materiais de apoio</i>	53
4.2	Preparação do adsorvente de estudo	53
4.3	Ensaio de caracterização dos adsorventes	55
4.3.1	<i>Determinação granulométrica</i>	56
4.3.2	<i>Análise superficial do carvão ativado (BET)</i>	57
4.3.3	<i>Determinação da massa específica aparente</i>	57
4.3.4	<i>Determinação da umidade</i>	58
4.3.5	<i>Determinação do número de iodo</i>	59
4.3.6	<i>Ensaio de Fluorescência de raios X</i>	60
4.3.7	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	61
4.3.8	<i>Determinação de grupos ácidos e básicos de superfície - Boehm</i>	61
4.3.9	<i>Ponto de carga zero (PCZ)</i>	63
4.4	Efluentes utilizados	64
4.4.1	<i>Preparação do efluente sintético</i>	64
4.4.2	<i>Efluente têxtil real e lavanderia de estudo</i>	65
4.5	Determinação das condições experimentais	67
4.5.1	<i>Planejamento fatorial do experimento</i>	67
4.5.2	<i>Estudo cinético de adsorção com efluente sintético</i>	69
4.5.3	<i>Isotermas de adsorção</i>	70
4.6.4	<i>Cor verdadeira</i>	71
4.6.4	<i>Demanda química de oxigênio (DQO)</i>	71
4.7	Ensaio de adsorção com o efluente têxtil real	72
4.8	Teste de fitotoxicidade	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77

5.1	Ensaio de caracterização do adsorvente	77
5.1.1	<i>Análise superficial do carvão ativado (BET)</i>	77
5.1.2	<i>Determinação granulométrica</i>	77
5.1.3	<i>Determinação da massa específica aparente</i>	78
5.1.4	<i>Determinação da umidade</i>	79
5.1.4	<i>Determinação do número de iodo</i>	79
5.1.6	<i>Determinação dos grupos de superfície pelo método de Boehm</i>	80
5.1.7	<i>Ponto de carga zero (PCZ)</i>	81
5.1.8	<i>Fluorescência de raios X</i>	83
5.1.9	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	85
5.2	Determinação das condições experimentais nos ensaios de adsorção	86
5.2.1	<i>Curva de calibração de corante DB 22 no efluente sintético</i>	86
5.2.2	<i>Planejamento fatorial do experimento</i>	87
5.2.3	<i>Isotermas de adsorção</i>	97
5.2.4	<i>Estudo cinético de adsorção</i>	102
5.3	Ensaio de adsorção com o efluente têxtil real	111
5.3.1	<i>Remoção de cor verdadeira</i>	111
5.3.2	<i>Remoção de DQO</i>	113
5.4	Teste de fitotoxicidade	115
6	CONCLUSÕES	121
6.1	Sugestões para novos trabalhos	123
	REFERÊNCIAS	124

1 INTRODUÇÃO

1.1 Problemática e justificativa

O setor têxtil atualmente é responsável por uma grande participação na economia de países desenvolvidos e constitui uma das principais atividades econômicas de alguns países emergentes. O faturamento mundial em 2015 da cadeia têxtil e de confecção foi de aproximadamente US\$ 39,3 bilhões. O Brasil ocupa atualmente a posição de quinto maior produtor têxtil do mundo, com 32 mil empresas formais e cerca de 1,5 milhão de empregos diretos. Esse segmento é responsável por cerca de 3% do Produto Interno Bruto (PIB) do Estado de Pernambuco, com movimentação financeira anual de mais de 1 bilhão de reais e uma produção estimada em cerca de 600 milhões de peças (ABIT, 2015).

Os municípios de Caruaru, Toritama, Santa Cruz do Capibaribe, Surubim, Cupira, Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Riacho das Almas, Vertentes e Taquaritinga do Norte formam o chamado Arranjo Produtivo Local (APL) de confecções, localizado no agreste pernambucano. O APL é caracterizado pela grande quantidade de empresas de mesma atividade produtiva ligada ao setor têxtil, contribuindo para a geração de emprego, renda e desenvolvimento da região. Grandes empresas convivem com empresas de micro e médio porte, em regime de competição ou de parceria e as peças produzidas são comercializadas em feiras livres, lojas especializadas ou são exportadas para outras regiões do país.

A indústria têxtil pode consumir cerca de 25 a 250 m³ de água para cada tonelada de fibra processada. Esse volume dependerá do tipo da fibra beneficiada ou do procedimento utilizado para obtenção do efeito desejado (IGNACHEWSKI *et al.*, 2010). Os efluentes têxteis gerados nas lavanderias são caracterizados por variações extremas em diversos parâmetros, tais como cor verdadeira, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), pH, teor de sulfato e salinidade. Essa variação na composição final do efluente, ocorre em função dos diferentes processos produtivos e dos tipos de insumos utilizados no beneficiamento das peças. Por desconhecimento de tecnologias mais eficazes de tratamento e devido ao descumprimento da legislação ambiental, esses efluentes com grande carga de poluentes, muitas vezes acabam sendo lançados em corpos hídricos ou no solo sem o devido tratamento (SILVA FILHO, 2013).

O agreste pernambucano possui baixa disponibilidade hídrica, já que nessa região o clima é do tipo semiárido com baixa pluviometria anual, tornando a água bastante escassa. Além

da escassez de água, outro problema existente é a baixa qualidade da água presente nos corpos hídricos da região. Causada principalmente pelo lançamento sem o devido tratamento, de despejos domésticos ou industriais ligados a cadeia têxtil.

Desde 2012, Termos de Ajustamento de Conduta (TACs) vem sendo lavrados pelo Ministério Público de Pernambuco junto aos proprietários das lavanderias que fazem parte do APL. Estes termos determinam o controle das emissões atmosféricas, o tratamento dos efluentes líquidos e dos resíduos sólidos (MPPE, 2015). O processo de tratamento do tipo físico-químico é o mais utilizado pelas lavanderias têxteis do APL. A desvantagem desse tipo de tratamento, é a geração de grandes quantidades de lodo químico, produzindo assim um passivo ambiental, que ainda precisa ter a destinação final adequada.

A problemática da poluição gerada por lavanderias têxteis no agreste pernambucano é um fato existente, busca-se continuamente por soluções viáveis para atenuar os danos ambientais causados por este tipo de atividade fabril. É imprescindível, dentro do objeto de estudo dessa pesquisa, o melhor conhecimento científico de processos de tratamento como a adsorção, para pesquisar a eficácia na remoção de cor e a DQO.

O método de adsorção pode ser aplicado como alternativa para pré-tratamento, tratamento e/ou pós-tratamento para remoção de contaminantes de efluentes industriais, dependendo das características do efluente gerado pelos processos (QUADROS, 2005). Esse método também vem sendo utilizado em tratamentos para remoção de cor verdadeira, uma vez que os corantes são adsorvidos e o efluente produzido passa a apresentar melhores características finais. Processos convencionais de remoção de corantes vêm sendo utilizados em todo o mundo, tendo destaque a técnica de adsorção para a remoção desse tipo de poluente (MESHKO *et al.*, 2001).

A eficiência do processo de adsorção depende da escolha das condições operacionais adequadas, além de um adsorvente que tenha bom desempenho com custo acessível. Devido ao preço elevado de alguns adsorventes de uso comercial, diversas pesquisas vêm sendo direcionadas para o uso de adsorventes preparados com resíduos de origem natural com fácil obtenção. O agronegócio movimenta uma boa parcela da economia em diversos países. Esse desenvolvimento econômico, também acarreta a geração de uma grande quantidade de resíduos vegetais, que nem sempre são completamente reaproveitados. O impacto ambiental causado pela geração desses resíduos agrícolas e a constante procura por tecnologias ambientais mais eficazes e limpas, permitiram na última década, diversos estudos sobre a reutilização desses materiais em novas aplicações (BONILLA HERMOSA, 2014).

Estudos realizados sobre tratamentos com adsorventes, preparados a partir de matrizes naturais, trouxeram resultados muito expressivos na remoção de corantes, conforme exemplificado em diferentes trabalhos existentes na literatura, como no bagaço de cana-de-açúcar (COSTA,2013), caroço de cereja (ANGIN, 2014), bagaço de uva (DEMIRAL *et al.*, 2016), bagaço de laranja (FIORENTIN, 2009), entre outros.

O resíduo agrícola escolhido para a produção do adsorvente do presente estudo foi o endocarpo de coco, que é um material vegetal extraído internamente das cascas do coco verde. Esses resíduos são gerados em boa quantidade pelos setores que realizam o beneficiamento de produtos à base do coco. Outra boa parcela, advém principalmente das cascas descartadas após o consumo da água de coco, sendo posteriormente destinadas a aterros sanitários, lixões ou lançadas diretamente em locais próximos aos pontos de venda (SILVA, 2014).

Na corrente pesquisa, foi investigado o tratamento do efluente têxtil por adsorção, utilizando como adsorvente o carvão ativado preparado com o endocarpo de coco. Para determinação das condições experimentais, foram realizados o planejamento fatorial, determinação das isotermas de adsorção, estudo cinético, ponto de carga zero, além de ensaios de caracterização do adsorvente de estudo.

Nos ensaios de adsorção, foram avaliadas a eficiência de remoção do corante Direct Black 22 (DB22), cor verdadeira e demanda química de oxigênio (DQO). Nesses testes foram utilizados o efluente têxtil sintético, preparado com o corante DB22 e o efluente têxtil real, sendo este último proveniente de uma lavanderia de jeans. Também foi avaliada a fitotoxicidade dos efluentes, antes e após o tratamento por adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a utilização do método de adsorção com carvão ativado preparado com o endocarpo de coco, como alternativa para o tratamento do efluente têxtil proveniente de uma lavanderia de jeans.

2.1.1 Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar o adsorvente do presente estudo através de ensaios físicos e químicos, identificando as suas principais propriedades;
- ✓ Determinar as condições ideais do experimento de adsorção, para os valores de pH, quantidade do adsorvente, velocidade de agitação, temperatura e tempo de adsorção aqui aplicados;
- ✓ Avaliar a capacidade adsorptiva do carvão ativado de endocarpo de coco, no tratamento dos parâmetros físico-químicos (Demanda Química de Oxigênio e cor verdadeira), em efluente têxtil sintético e real;
- ✓ Avaliar experimentalmente a fitotoxicidade do efluente têxtil, antes e após o processo de adsorção.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Lavanderias têxteis

As lavanderias têxteis, são responsáveis pela conclusão do processo produtivo de acabamento em peças de roupas, para os ramos de confecção e de vestuário. Essas empresas atuam na melhoria da qualidade e produzem efeitos específicos, uma vez que a produção do tecido plano ou de costura não possuem essa finalidade. Neste processo de acabamento, as peças inicialmente em tecido cru, receberão tons diversos de cores ou efeitos de desgaste em diferentes etapas de acabamento. Para produzir cada efeito desejado na peça, é utilizado um procedimento de beneficiamento próprio, personalizando o produto final destinado ao consumidor (BASTIAN e ROCCO, 2009).

A escolha dos padrões específicos ou das cores das peças, ocorre de forma diversificada, seguindo tendências da moda destinadas a atender a diferentes públicos. No mesmo ciclo de produção diário em uma lavanderia têxtil, podem ser produzidos diversos tipos de acabamentos nas peças de vestuário. Para obtenção do acabamento escolhido, são necessárias máquinas, matérias primas e insumos específicos. As principais etapas de beneficiamento em uma lavanderia têxtil, juntamente com os principais tipos de resíduos gerados nesses processos podem ser vistas na Tabela 1.

Quanto à capacidade produtiva, a maioria das lavanderias têxteis localizadas no agreste pernambucano, configuram-se como sendo de pequeno e médio porte. Em levantamento realizado por Silva Filho (2013), o Arranjo Produtivo Local (APL) de confecções localizado no agreste pernambucano possui aproximadamente 200 lavanderias têxteis, de diversos portes e capacidades produtivas. A maioria dessas empresas se encontra nas cidades de Caruaru (83 unidades) e de Toritama (77 unidades).

Tabela 1 - Etapas sequenciais comumente observadas no processo produtivo de uma lavanderia têxtil e os resíduos produzidos em cada etapa

Etapa	Função	Resíduos
Engomagem	Minimizar a quebra das fibras pelo aumento da sua resistência através da adição de agentes de engomagem.	Amido e carboximetilcelulose
Desengomagem	Remoção do excesso de agentes químicos utilizados durante a engomagem.	Enzimas, compostos químicos de amônia e ceras
Desemulsificação	Remover impurezas das fibras pela hidrólise de óleos naturais, gorduras, graxas e surfactantes.	Resíduos de desinfetantes, hidróxido de sódio, sabões, surfactantes, gorduras, óleos, pectina, agentes de engomagem e solventes
Branqueamento	Remover cores indesejadas das fibras ou criar efeitos nas peças pelo uso de agentes oxidantes.	Hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio
Mercerização	Preparar a peça para a etapa de tingimento, com aplicação de solução alcalina e lavagem da peça em meio fortemente ácido.	Hidróxido de sódio e sais
Tingimento	Tingimento das fibras através do uso de corantes de diferentes classes, juntamente com alguns fixadores.	Corantes, metais, sais (sulfato de sódio, cloreto de sódio, ditionito de sódio, sulfeto de sódio) surfactantes e formaldeído
Estonagem	Promover o desgaste nas peças por ação do contato entre as peças, materiais abrasivos e as paredes das máquinas.	Materiais abrasivos como argila expandida ou polímeros
Amaciamento	Aliviar a rigidez dos tecidos no produto final com a adição de amaciante nas peças.	Tensoativos catiônicos, espessantes

Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptação de Dos Santos (2005).

3.1.1 O Efluente têxtil

A produção e a composição dos efluentes líquidos em uma lavanderia têxtil, estão diretamente ligados ao processo de beneficiamento das peças. Os resíduos gerados podem conter corantes, surfactantes, fixadores, aditivos de lavagem, gomas e outros produtos químicos.

Durante o beneficiamento das peças, os resíduos gerados na etapa de desengomagem podem conter até 70% da carga total de DQO do efluente final. A composição consiste em aditivos usados na receita da goma, surfactantes, enzimas, ácidos, álcalis e a própria goma (CPRH, 2001). A emissão pode chegar à ordem de 95g de DQO por kg de tecido, gerando concentrações de DQO muitas vezes, acima de $20 \text{ g O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ (COMMISSION, 2003). Também contribuem para o aumento da DQO, alguns compostos de enxofre como os sulfetos, presentes em alguns corantes ou utilizados como agentes redutores no tingimento. Para indústria têxtil, a redução de DQO deve ser de 80% após o tratamento final (NT-202-CPRH, 2003).

O processo de tingimento é dividido em três etapas: migração, absorção e fixação do corante. O corante migra para a superfície da fibra do tecido e ao estabelecer o contato, inicia a sua absorção pelas camadas superficiais do substrato têxtil, promovendo assim a sua fixação. Após o tingimento, os tecidos são lavados com água fria, água quente e detergentes para retirada do excesso de corante hidrolisado. Ocasionalmente, adiciona-se amaciante de roupas ao produto final, para diminuir a rigidez das peças, sendo centrifugadas e secas logo em seguida para expedição (CPRH, 2001).

Em decorrência do uso de diferentes processos para acabamento e tingimento das peças, geralmente produz-se um efluente final de composição química bastante variada e de cor acentuada. Cada ciclo produtivo em uma lavanderia têxtil pode utilizar diversos corantes e diferentes classes de produtos químicos. Se tratando de um tipo de efluente com diferentes cargas de contaminantes, a eficácia de tratamento pode ser comprometida pela concentração multivariada dos compostos químicos existentes nesse tipo de resíduo líquido.

Quando lançados diretamente nos corpos d'água sem o tratamento adequado ou mesmo indevidamente (Figura 1), esses efluentes poderão promover alterações biológicas nos organismos e afetar o processo de fotossíntese, causando possíveis danos em toda a biota aquática em diferentes níveis tróficos (KUNZ et al., 2002). Além disso, os corantes quando presentes nos efluentes, podem encarecer ou dificultar o processo de tratamento pois são substâncias recalcitrantes, isto é, compostos orgânicos estáveis a agentes químicos e resistentes

a degradação biológica, tendendo a persistir e se acumular no ambiente mais facilmente (DOTTO *et al.*, 2011).

Figura 1 - Fotografia do Rio Capibaribe, com poluição causada pelo lançamento de efluente têxtil pelas lavanderias da região



Fonte: (<http://www.blogdoneylima.com.br/politica/rio-vermelho-reacao-quimica-provocada-por-lavanderias-avermelha-o-rio-capibaribe-em-toritama>) (2017)

3.1.2 Corantes Têxteis

Em 1856, William Henry Perkin, sintetizou a mauveína, também conhecida como anilina púrpura. Esse foi o primeiro corante orgânico sintético já produzido. Esse tipo de descoberta trouxe inovação tecnológica, com a concepção de novos produtos para utilização pela sociedade, mas trouxe também diversos problemas ambientais associados. Estima-se que anualmente mais de 70.000 toneladas de corantes são descartadas em efluentes da indústria têxtil e por outras atividades fabris no mundo (ZHANG *et al.*, 2012).

Os corantes são compostos químicos contendo anéis aromáticos, que podem absorver energia eletromagnética em comprimentos de onda na faixa visível, entre 335 e 720 nm. Possuem grupos funcionais denominados de cromóforos e auxocromos, ocasionando a cor por meio da alteração da energia global do sistema de elétrons. Os cromóforos mais comuns são os dos grupos azo ($-N=N-$), carbonila (>C=O), metino ($\equiv\text{CH}$) e nitro ($-\text{NO}_2$) (SARAYU e SANDHYA, 2012).

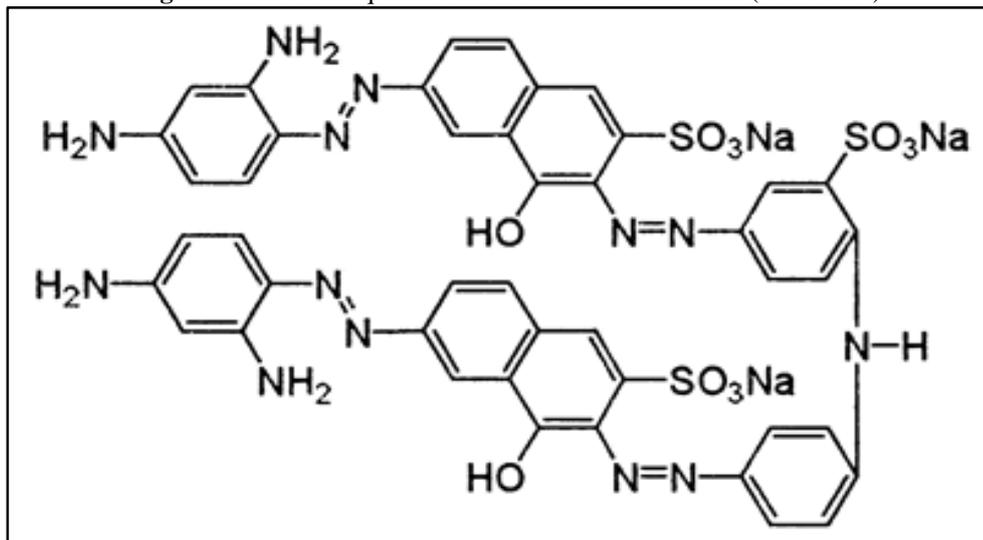
Diversos corantes são utilizados na indústria têxtil, sozinhos ou combinados, na obtenção de cores diferentes. A classificação padrão é adotada pelo *Colour Index* (CI) e divide os corantes de acordo com a sua estrutura. De acordo com a sua composição e o modo de

fixação, os corantes podem ser: ácidos, básicos, reativos, diretos, à cuba, dispersos, sulfurosos e do tipo azo (BASTIAN e ROCCO, 2009).

Os corantes do tipo azo são corantes orgânicos sintéticos muito utilizados pela indústria têxtil, devido às suas características de solubilidade em água, estabilidade química, boa fixação e resistência a luz (SUN et al., 2009). Os corantes azo possuem estruturalmente, ao menos um grupo funcional ($-N=N-$); dependendo do número de grupos funcionais azo na molécula, classificam-se em: monoazo, diazo, triazo e poliazo (GUARATINI e ZANONI, 1999).

Existem inúmeros corantes do tipo azo reativos, sendo que os principais contêm o grupo funcional azo e antraquinona como cromóforos, além dos grupos funcionais clorotriazinila e sulfatoestilsulfonila como grupos reativos em sua estrutura. A afinidade do corante com a superfície das fibras durante a etapa de fixação é aumentada através do uso de eletrólitos, como o cloreto de sódio, por exemplo. Os corantes diretos apresentam em sua estrutura, mais de um grupo azo como é o caso do corante Direct Black 22 (Figura 2).

Figura 2 - Estrutura química do corante Direct Black 22 (C.I. 35435)



Fonte: (<http://www.worlddyevariety.com/direct-dyes/direct-black-22.html>)(2017).

3.2 Métodos de tratamento de efluentes têxteis

Os métodos de tratamento de efluentes domésticos ou industriais, sempre visaram a obtenção de efluentes depurados dos seus principais poluentes, de modo a atenuar o impacto do seu lançamento final nos corpos receptores. Vários tipos de tratamentos são utilizados para os efluentes têxteis, incluindo tratamentos biológicos, químicos, físicos ou ainda suas combinações (SANT'ANNA JR, 2011).

3.2.1 Tratamento biológico

Nos tratamentos biológicos, verificam-se uma redução da matéria biodegradável e dos sólidos suspensos. Este método, baseia-se na degradação de poluentes por bactérias ou microrganismos através da atividade biológica. Os principais processos biológicos são fundamentados na oxidação aeróbia (sistemas de lodo ativado, filtros biológicos e lagoas de estabilização), digestão anaeróbia (reatores anaeróbios de fluxo ascendente) e sistemas combinados (digestão de lodo e fossas sépticas) (VON SPERLING, 1996).

No caso do efluente têxtil, este possui elevada carga poluente devido aos corantes e insumos químicos, dificultando a remoção de cor e de DQO por meio da ação biológica. Como alternativa, algumas indústrias têxteis utilizam o tratamento em sistema de lodo ativado. Este método consiste, na agitação sob aeração dos efluentes em presença de microrganismos, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica (KUNZ *et al.*, 2002).

3.2.2 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) se baseiam na geração de um radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possui alto poder oxidativo ($E_{\text{oxid}}^{\circ} = 2,8 \text{ V}$). Esses tipos de radicais podem ser produzidos através de reações entre os contaminantes e os oxidantes fortes (ozônio e peróxido de hidrogênio), semicondutores (dióxido de titânio e óxido de zinco) ou reagente Fenton (peróxido de hidrogênio e um sal ferroso como catalisador) mediante a exposição ou não à radiação ultravioleta, durante um certo intervalo de tempo. Nesses métodos ocorrem as reações de mineralização dos contaminantes orgânicos do efluente, transformando-os em CO_2 , ácidos minerais e outros produtos de reação (AMORIM *et al.*, 2009).

A eficiência dos POA está relacionada a fatores como a dosagem ideal do oxidante, concentração do corante, intensidade de radiação e tempo de contato. São métodos excelentes para remoção da cor aparente. Porém como desvantagem, são economicamente inviáveis para tratar volumes consideráveis de efluente, pois são necessárias grandes quantidades de oxidantes fortes que possuem preço comercial elevado. Existe também a possibilidade da geração de poluição secundária durante o tratamento, em função do uso adicional de produtos químicos (FIOREZE *et al.*, 2014).

3.2.3 Tratamento físico-químico

As lavanderias têxteis do APL, utilizam métodos de tratamentos físico-químicos em sua grande maioria, objetivando tratar os efluentes gerados nos processos de tingimento e acabamento das peças. Este método inicialmente realiza a etapa de pré-tratamento para retenção de fiapos e material particulado do processo de produção. Na sequência, esse efluente é acondicionado em um tanque de equalização e destinado ao posterior tratamento pela empresa. Nessa etapa são realizados os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. A etapa final é a produção de lodo químico em leitos de secagem. Este tipo de tratamento utiliza alguns insumos químicos como o sulfato de alumínio, cloreto férrico, policloreto de alumínio, enzimas e a cal hidratada para a correção do pH (CHAGAS, 2009).

Os processos baseados em coagulação-floculação-decantação apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado e em suspensão. No entanto, com relação à remoção da cor e DQO, esses processos não apresentam níveis aceitáveis para o seu descarte (CALVETE, 2011).

Embora esse tipo de tratamento não possua boa eficiência para remoção de cor e DQO, acaba sendo adotado em um grande número de lavanderias têxteis devido à viabilidade de operação e instalação em diferentes espaços disponíveis. A desvantagem desse tipo de tratamento, está relacionada principalmente com a geração de grandes quantidades de lodo, que em sua composição geral contém corantes, produtos químicos utilizados no tratamento e outros insumos derivados do processo fabril das lavanderias.

3.2.4 Tratamento por filtração em membranas

Esse tipo de tratamento possibilita a remoção de contaminantes como os corantes presentes no efluente têxtil, mediante a passagem sob alta pressão dos efluentes em sistemas de filtração contendo as membranas específicas. Cada tipo de membrana possui porosidade e composição química específica, para remover o constituinte desejado. A microfiltração, ultra filtração e a nano filtração são técnicas que podem ser aplicadas para remoção dos mais diversos tipos de corantes presentes nos efluentes têxteis. Entretanto, alguns inconvenientes nesse tipo de tratamento ocorrem, tais como entupimento ou rompimento de membranas, limitando a sua aplicação para o tratamento em grande escala industrial. Os poluentes também ficam retidos nas membranas após o tratamento, gerando resíduo contaminado para disposição final (ALVARENGA, 2009).

3.2.5 Tratamento por adsorção

Além dos métodos já mencionados acima, os processos de adsorção também têm sido utilizados para remoção de corantes em efluentes têxteis. Em condições operacionais específicas, os contaminantes presentes no adsorvato, ao entrarem em contato com a camada superficial do adsorvente, passarão a preencher os poros e as camadas superficiais dos adsorventes através de processos físicos ou químicos. O tipo de adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, que pode ser preparado com diferentes matrizes carbonáceas e ativado por meio de diferentes métodos.

O uso de carvão ativado para o tratamento de efluentes têxteis em escala industrial, ainda é muito restrito devido ao seu significativo valor comercial, representando custos elevados para sua utilização em ampla escala. Outro agravante, é a falta de conhecimento para identificar as condições operacionais mais adequadas ao processo de adsorção, resultando em desperdícios e baixa eficiência (COSTA JÚNIOR, 2014).

Neste propósito, inúmeros trabalhos científicos vêm sendo desenvolvidos, visando utilizar materiais alternativos de fácil obtenção para produção de adsorventes com bom desempenho de remoção. Trabalhos na literatura com essa finalidade têm sido desenvolvidos visando aproveitar diversos tipos de resíduos agrícolas, conforme descrito por Bertoli *et. al* (2015) com sabugo de milho, Paiva *et. al* (2015) com bagaço de caju, De Souza *et. al* (2015) com cascas de coco, Mangueira (2014) com o endocarpo de coco, entre outros trabalhos existentes. Buscou-se nessas pesquisas, a remoção de poluentes, principalmente, dos corantes ou contaminantes advindos de processos têxteis.

3.3 Adsorção

A adsorção é um tipo de processo baseado em fenômenos físico-químicos de transferência de massa, onde o poluente em questão encontra-se em uma fase gasosa ou líquida e será transferido para a superfície de uma fase sólida em um adsorvente. Os poluentes aderidos à superfície são chamados de adsorvatos, e a fase sólida que retém o adsorvato é denominada de adsorvente.

A adsorção do tipo sólido/líquido é uma das técnicas utilizadas na remoção de corantes solúveis e de alta estabilidade molecular. Como característica principal, os adsorventes apresentam elevada área superficial por unidade de massa, porosidade elevada para permitir a passagem das moléculas a serem adsorvidas, além de propriedades químicas específicas,

relacionadas com os tipos de matrizes carbonáceas ou processos de ativação (BALDISSARELLI, 2006).

O tipo de adsorção pode ser classificado como sendo física ou química. Na adsorção física, a ligação do adsorvato ocorre em toda a superfície do adsorvente e envolve uma interação fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as do tipo dipolo, podendo ocorrer em multicamadas. A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Nenhuma ligação entre os constituintes é rompida ou gerada, dessa forma a natureza química do adsorvato permanece inalterada (SHARMA *et al.*, 2011).

Na adsorção química, ocorre a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Resultando assim, em uma ligação com o sítio ativo do adsorvente através de uma reação química, ocorrendo apenas em monocamada. A força das ligações químicas varia consideravelmente de acordo com os compostos químicos envolvidos no processo, mas essa força de ligação é geralmente muito maior do que a encontrada na adsorção física. O adsorvato sofre uma mudança química em sua composição, sendo geralmente dissociado e formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (ADAMSON e GAST, 1997).

Alguns fatores que podem influenciar a adsorção são: temperatura, polaridade do solvente, velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução e impurezas na superfície do adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

3.3.1 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são expressões matemáticas utilizadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Servem para demonstrar a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. As isotermas são empregadas no estudo da retenção de substâncias químicas pelos adsorventes, permitindo representar graficamente a concentração de material remanescente na solução, em função da quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, em uma determinada temperatura.

O equilíbrio em sistemas adsorptivos pode ser representado experimentalmente através dos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Khan, Radke-Prausnitz e Toth. Desses modelos que foram indicados, os mais utilizados para adsorção

em materiais carbonáceos como o carvão ativado, são os modelos de Langmuir e de Freundlich, pois representam bem a maioria dos dados de equilíbrio em condições experimentais controladas (RAJI e ANIRUDHAN, 1998).

3.3.1.1 Isoterma de Langmuir

Esse modelo relaciona a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente com a concentração do soluto na solução. Se baseia na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio vazio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Esse tipo de isoterma em elevadas concentrações do adsorvato, prediz uma capacidade de adsorção em monocamada (KUMAR *et al.*, 2005).

A equação correspondente a esse modelo pressupõe que as moléculas de solvente e do soluto ocupam a mesma área quando adsorvidas na superfície do adsorvente. A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela equação (3.1):

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.1)$$

Em que:

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido para uma monocamada completa ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

K_L = constante de Langmuir.

Uma análise da equação de Langmuir pode também ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional R_L , também denominado de fator de separação. Segundo a equação (3.2) este parâmetro pode ser definido como sendo:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{ref}} \quad (3.2)$$

Em que:

C_{ref} é qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida.

K_L = constante de Langmuir.

Para uma adsorção ser considerada favorável, os valores de R_L devem estar entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$). Ocorrendo $R_L > 1$ significará uma adsorção desfavorável, $R_L = 1$ representa uma adsorção linear e para $R_L = 0$ o processo de adsorção é irreversível (BHATTACHARYYA e SHARMA, 2004).

3.3.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação da superfície. O modelo considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Este modelo admite a ocorrência de adsorção em multicamadas (SUZUKI, 1990).

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica aplicável a sistemas caracterizados por heterogeneidade na sua superfície. A equação não linear é dada pela equação 3.3:

$$q_e = K_f(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

Em que:

K_f = constante de Freundlich

n = coeficiente de afinidade

C_e = concentração de soluto em equilíbrio na solução

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

A forma linearizada é representada pela equação 3.4:

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + 1/n \ln(C_e) \quad (3.4)$$

Na forma linear, os parâmetros podem ser determinados por meio dos coeficientes linear e angular, respectivamente. Na saturação, q_e torna-se constante, independente do aumento do C_e .

Nos parâmetros de Freundlich, a constante K_f (mg.g^{-1}) está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e o parâmetro $1/n$ indica se o processo é favorável. Valores de $1/n$ entre 0 a 1 indicam condições favoráveis ao processo de adsorção. Quando n assume valor negativo, indica que o solvente tem mais afinidade com o adsorvente do que com o adsorbato. Valores acima de 1 indicam que a adsorção não é considerada favorável (SUZUKI, 1990).

3.3.2 Estudo cinético de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do adsorbato, dependendo das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. Esse tipo de estudo reduz o desperdício da quantidade de adsorvente utilizado, promove a redução de tempo para obtenção de resultados esperados e permite compreender a velocidade de reação para os componentes no sistema. Os dados cinéticos de adsorção podem ser analisados usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e de pseudo-segunda ordem (HO *et al.*, 1996).

A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela equação 3.5:

$$\log_{10}(q_e - q) = \log_{10}(q_e) - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (3.5)$$

Sendo:

q_e = Quantidade de corante adsorvida (mg.g^{-1}) no equilíbrio

q = Quantidade de corante adsorvidas (mg.g^{-1}) no tempo t (minutos)

k_1 = Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, que pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q)$ versus tempo t (minutos)

O modelo linear de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela equação 3.6:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.6)$$

Em que:

q_e = Quantidade de corante adsorvida (mg.g^{-1}) no equilíbrio

q = Quantidade de corante adsorvidas (mg.g^{-1}) no tempo t (minutos)

k_2 = Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, que pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico t/q versus t

A aplicabilidade do modelo cinético que mais se adequa ao experimento, ocorre através da análise gráfica, avaliação dos dados e pela análise do coeficiente de correlação (R^2). Preferencialmente o R^2 deve ser mais próximo a 1, para que o ajuste dos dados experimentais em determinado modelo cinético seja satisfatório.

3.4 Adsorventes

3.4.1 Carvão ativado

Desde a antiguidade o carvão ativado tem sido utilizado em processos de purificação, devido à sua capacidade adsorptiva na remoção de diversos compostos. Os egípcios, por volta de 1.550 a.C., já utilizavam o carvão produzido com madeira, na purificação de água para fins medicinais. É um material que possui alta capacidade de adsorção, possibilitando sua utilização para a remoção de contaminantes orgânicos, íons metálicos, corantes, toxinas e fármacos. Também é utilizado nos processos de purificação de compostos químicos, remoção de odores, tratamento d'água, refino do açúcar, suporte para catalisadores, dentre outras aplicações (MASSCHELEIN, 1992).

O carvão ativado (CA) é um material rico em fonte de carbono, de elevada área superficial, grande porosidade e natureza química específica. Pode ser preparado através da carbonização e ativação de substâncias orgânicas, sendo elas sintéticas ou de origem natural. A carbonização geralmente é feita em atmosfera de gás específica, em temperaturas que variam de 500 a 800 °C. A ativação do carvão, para o desenvolvimento dos poros internos, pode ser através de processos físicos ou químicos.

A ativação física consiste em um processo que utiliza vapor d'água ou um fluxo apropriado de gases oxidantes em temperaturas que podem variar de 700 a 1000 °C (DI BERNARDO, 2005). Já a ativação química consiste em impregnar um agente ativador no

adsorvente, podendo ser várias substâncias químicas como o ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico, hidróxidos diversos, dentre outros (SCHETTINO, 2009).

Cada processo específico de produção de carvão ativado, juntamente com o tipo de matriz escolhida, agregarão propriedades específicas no material adsorvente, sejam em termos de composição química superficial ou de tipos de poros formados. A boa porosidade em um adsorvente, permite o melhor acesso de gases e líquidos em toda área superficial existente, sendo fundamental em processos de adsorção (DI BERNARDO E DANTAS, 2005),

Em termos de porosidade de materiais, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Sing *et al.*, 2002) estabelece uma classificação porosa de acordo com a dimensão do poros presentes nos sólidos (Tabela 2).

Tabela 2 - Porosidade de sólidos segundo a IUPAC

Tipo de poros	Tamanho dos poros
microporos primários	(< 8 Å)
microporos secundários	(8-20 Å)
microporos	($\phi < 20 \text{ \AA}$)
mesoporos	($20 < \phi < 500 \text{ \AA}$)
macroporos	($\phi > 500 \text{ \AA}$)

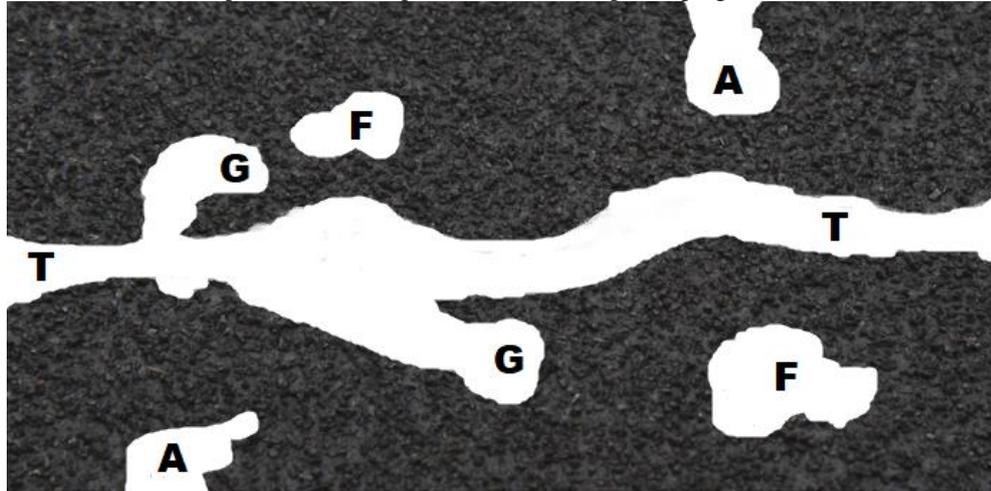
Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptação de Sing *et al.*, (2002)

Conforme exposto, os carvões ativados possuem superficialmente estruturas de micro, meso e macroporos. A quantidade e o tipo de predominância dos respectivos poros serão variáveis em função do tipo matriz carbonácea utilizada, além do processo de produção e de ativação escolhido para cada adsorvente (BABEL e KURNIAWAN, 2003).

Quanto à forma: utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar cavidades em materiais sólidos, o primeiro corresponde a cavidades que se comunicam com a superfície externa e o segundo corresponde a uma cavidade isolada. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que este também pode apresentar ramificações que não contribuem para o transporte das substâncias, neste caso é chamado de poro do tipo gaiola (Figura 3).

Figura 3 - Esquema com os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola



Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptação de Greg e Sing (1982)

Existem diferentes técnicas experimentais utilizadas para caracterização da distribuição dos poros, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais empregadas. Desta forma, a distribuição do tamanho ou do volume de poros, pode ser calculada a partir da pressão relativa, na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás, como o nitrogênio (N_2) para essa finalidade. Da mesma forma, também pode ser empregado o processo inverso, onde a evaporação do líquido contido inicialmente nos poros preenchidos será mensurada (SHEN, 2003).

3.5 Estado da arte sobre adsorventes produzidos com resíduos agrícolas

O custo elevado do carvão ativado comercial, estimado em 2017 de aproximadamente US\$ 1750,00 por tonelada, associado ao desconhecimento das tecnologias de tratamento por adsorção, representam grandes barreiras na aplicabilidade desse método para o tratamento dos efluentes têxteis. Para isso, torna-se imprescindível o contínuo desenvolvimento de estudos sobre adsorção a partir de materiais alternativos como por exemplo, com os resíduos agrícolas. Boa parte desses materiais possuem capacidade adsortiva satisfatória, além de grande disponibilidade para coleta e reaproveitamento.

O carvão ativado pode ser produzido a partir de diferentes tipos de matrizes naturais, desde que sejam ricas em fonte de carbono e que apresentem propriedades químicas e físicas favoráveis ao processo de adsorção. Em diversos trabalhos existentes na literatura, têm sido relatadas diferentes tecnologias de produção de carvões ativados produzidos com resíduos agrícolas (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2010). Esses resíduos são provenientes de

atividades extrativas como a agricultura, ou mesmo resultantes dos subprodutos gerados após o processamento em fins diversos. Vários autores identificaram nesses materiais considerados resíduos agrícolas, potenciais propriedades físicas e químicas, podendo assim, vir a serem reaproveitados como biosorventes in natura ou na produção de carvões ativados.

Annadurai *et al.*, (2002) investigaram o reaproveitamento de cascas de banana e laranja, para remoção de corantes através de adsorção. Os corantes escolhidos para esse estudo foram o alaranjado de metila (MO), azul de metileno (MB), rodamina B (RB), vermelho do Congo (CR), violeta de metila (MV) e amido preto 10B (AB). Todos corantes estavam em meio aquoso. Estudos de equilíbrio e cinético também ocorreram na concentração de 10 a 120 mg/L para os corantes supracitados. Os resultados obtidos para o modelo de isoterma de Freundlich apresentaram melhor ajuste do que o modelo de Langmuir utilizando casca de banana na adsorção de corantes. No entanto, para as cascas de laranja o modelo de Langmuir se ajustou melhor. Nas condições testadas ($C_0 = 100$ mg / l, dose de adsorvente 1 g / l), as quantidades de corantes adsorvidas com casca de banana em pH 6-7 foram de 17,2 mg/g para alaranjado de metila, 15,9 mg/g para azul de metileno, 13,2 mg/g para rodamina B (RB), 11,2 mg/g para vermelho do Congo (CR), 7,9 mg/g para violeta de metila (VM) e 7,9 mg/g para amido preto 10B mg/g. Na faixa de pH > 7 com casca de laranja foram adsorvidos 15,8 mg/g (MO); 13,9 mg/g (MB); 9,1 mg/g (RB); 7,9 mg/g (CR) e 6,1 mg/g (MV).

Malik *et al.*, (2007), pesquisaram o carvão ativado produzido com casca de amendoim para a remoção do corante verde malaquita em solução aquosa. Nesse trabalho, os autores também testaram a ativação química desse material com $ZnCl_2$. Foram avaliados os parâmetros de tempo de contato, dose de adsorvente e concentração de corante. Os resultados experimentais encontrados indicaram que na dosagem de $0,5$ g.L⁻¹ de adsorvente e concentração inicial de 100 mg.L⁻¹, a casca de amendoim em pó de carvão ativado obteve 94,5% de eficiência de remoção do corante em 30 minutos de tempo de equilíbrio. O carvão ativado em pó comercial utilizado no controle removeu aproximadamente 96% do corante em 15 minutos. Os dados de equilíbrio obtidos se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de Freundlich.

Hameed *et al.*, (2008) utilizaram cascas de coco como adsorvente, para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Nesse estudo foram realizados experimentos em batelada na temperatura de 30°C, avaliando os efeitos do pH e da concentração inicial do corante testado. Também foram investigadas as isotermas de adsorção e cinética de equilíbrio. Os dados experimentais obtidos foram analisados pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin. O modelo de isoterma que se ajustou melhor foi o de Langmuir e a capacidade de adsorção em monocamada obtida foi de $70,92$ mg.g⁻¹, na temperatura de 30°C.

Os dados cinéticos obtidos em diferentes concentrações foram analisados em modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de difusão intrapartícula. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Vieira *et al.*, (2009) utilizaram como adsorvente, o epicarpo do coco babaçu para remover os corantes têxteis Azul Remazol R160, Rubi S2G, Vermelho Remazol 5R, Violeta Remazol 5R e Indanthrene Olive Green, em soluções aquosas. A matriz carbonácea foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho, potencial de carga zero, área de superfície, volume de poros e diâmetro de poros. Nesse trabalho, os autores verificaram que a biomassa do epicarpo do coco babaçu continha grupos de superfícies básicos e carboxílicos, favorecendo a adsorção dos corantes testados. Nesse estudo eles também investigaram os efeitos do tempo de contato e as concentrações na adsorção dos corantes têxteis, e observaram que o melhor tempo de remoção para os corantes foram de 30, 40 e 60 minutos.

Etim *et al.*, (2012) aproveitaram o pó de casca de coco como adsorvente para remoção de corante azul de metileno. A adsorção desse corante foi avaliada para as variáveis de quantidade de adsorvente, pH, concentração e tempo. Nesse trabalho, os autores identificaram que a adsorção variou linearmente com a quantidade de adsorvente, concentração de adsorvato e com o tempo, mas não houve variação em função de pH. Os dados de equilíbrio de adsorção foram representados por isothermas, modelos cinéticos e termodinâmicos. Três modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Temkin foram testados, sendo a adsorção favorável para esses três modelos testados. No estudo cinético, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Em 2012 Olafadehan *et al.*, avaliaram a eficácia do carvão ativado granular e em pó produzidos a partir da casca de coco para remoção de DQO no efluente de uma indústria cervejeira. Os efeitos de variáveis de processo da produção do carvão ativado, tais como temperatura de carbonização, duração de carbonização e granulometria foram investigados na remoção do parâmetro DQO. Resultados experimentais mostraram que a condição ótima para remoção de DQO ocorreu para o carvão preparado com 250g de casca de coco de tamanho de partícula de 12-15 mm, em temperaturas de carbonização e ativação de 600 e 1000°C, nos tempos de carbonização de 1 e 2 h respectivamente. Os resultados mostraram que a dosagem de 15g/100mL desse carvão ativado de casca de coco atingiu 98% de remoção de DQO no efluente de cervejaria.

Em 2013, Mafra *et al.*, pesquisaram a utilização de um carvão ativado produzido com casca de laranja para a remoção do corante Remazol Brilliant Blue R. Os dados experimentais indicaram que a capacidade de adsorção foi dependente de variáveis operacionais como tempo

de contato, temperatura e concentração inicial de corante. O tempo para atingir o equilíbrio de adsorção foi de 15 horas para a faixa de concentração de 30 mg/L a 250 mg/L. Neste trabalho verificou-se que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura, de 9,7 mg/L a 20°C para 5,0 mg/L a 60°C. Ambos os modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich, se ajustaram os dados de adsorção experimentais.

Em 2014, Angin estudou um carvão ativado produzido a partir de caroço de cereja para a remoção de um corante têxtil básico, o amarelo 18. A avaliação foi feita em soluções aquosas em diferentes tempos de contato, faixas de pH e temperatura. A área superficial e o volume de microporos do carvão ativado quimicamente modificado foram de 1704 g/m² e 0,984 g/cm³, respectivamente. Os dados experimentais indicaram que as isothermas de adsorção foram melhor representadas pelo modelo de Isoterma de Langmuir. A cinética de adsorção do corante amarelo 18, melhor se ajustou ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os resultados mostraram que o valor inicial do pH e a temperatura da solução afetaram a capacidade de adsorção.

Em 2015 Patias *et al.*, avaliaram a influência de diferentes parâmetros na obtenção do carvão ativado da casca de pequi, com sua aplicação na remoção do corante azul de metileno. Para produzir o carvão ativado foram utilizadas técnicas de planejamento experimental avaliando-se a influência das variáveis: massa inicial da casca, temperatura em relação ao rendimento em massa do carvão e concentração residual de corante no carvão. Foram realizados ensaios de cinética de adsorção do corante DB22 com o tempo de equilíbrio de 90 minutos para todas as concentrações de corante (10, 5, 3 e 1 ppm). Obteve-se uma faixa ótima para produção do carvão de 375 a 400°C e 66,15 a 75g, em um tempo de 20 minutos, e foi escolhido o ponto de 400°C e 66,15g, possuindo rendimento de 7% e a eficiência de remoção de corante de aproximadamente 68%.

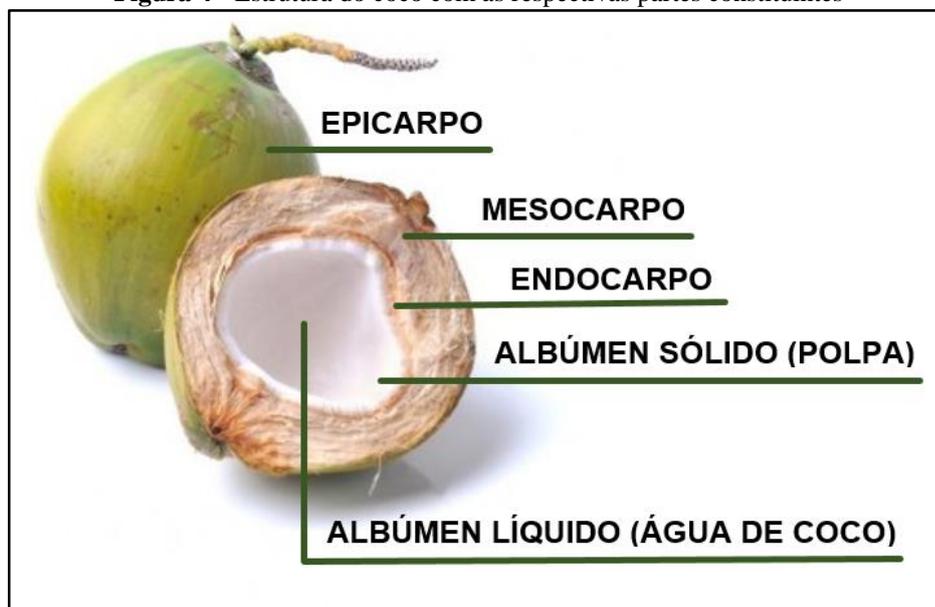
Azharul Islam *et al.*, (2017) pesquisaram um carvão ativado mesoporoso preparado com resíduos de casca de coco. Este adsorvente foi produzido com carbonização hidrotérmica e ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH). Foram obtidos adsorventes com diferentes proporções de ativação alcalina de NaOH (1:1, 1:2 e 1:3). Entre estas proporções, a proporção de 1:3 apresentou adsorção excelente para o corante de azul de metileno, com a concentração inicial de 25 a 250 mg.L⁻¹, temperatura de 30°C e pH compreendido na faixa entre 3 a 11. Foram obtidos na análise superficial o diâmetro médio dos poros de 28,6 Å e área superficial de 876,14 g/m². O modelo da isoterma de Langmuir melhor se adequou aos dados experimentais, com capacidade máxima de adsorção monocamada de 200 mg.g⁻¹. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste nos ensaios realizados.

3.5.1 A espécie *Coccus nucifera* L.

O coqueiro é uma espécie monocotiledônea, da família *Palmae*, conhecido como *Coccus nucifera*, L. São plantas do tipo arbóreas, com altura em fase madura de, aproximadamente 25 m. Quanto à sua reprodução é do tipo monóica, ou seja, os órgãos masculinos e femininos estão presentes na mesma planta. De acordo com Aragão et al. (2010), essas plantas apresentam precocidade, iniciando a produção em média com 2 a 3 anos após o plantio, apresentando uma produtividade em torno de 150 a 200 frutos/planta/ano, tendo vida útil de 30 a 40 anos.

O fruto conhecido popularmente como “coco” é uma drupa formada por uma epiderme lisa ou epicarpo, que envolve o mesocarpo espesso e fibroso, dentro situa-se no interior de uma camada muito dura, o endocarpo. Na sua parte interna se encontra o albúmen sólido (polpa) e o albúmen líquido (água de coco). A estrutura do coco com as suas partes constituintes são detalhadas abaixo (Figura 4).

Figura 4 - Estrutura do coco com as respectivas partes constituintes



Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptação de (<http://www.quitandaonline.com.br/produto/frutas/coco-verde/35>) (2017)

De acordo com o levantamento agrícola realizado pelo IBGE em 2016, da produção nacional de coco, o Brasil teve uma produção estimada de 1.754.425 frutos e uma área plantada de aproximadamente, 234.705 hectares. Nesse mesmo ano, o Estado de Pernambuco respondeu por 7,4% da produção nacional, que foi estimada em 129.865 frutos, com uma área plantada estimada de 7.254 hectares.

No Brasil, principalmente em áreas próximas ao litoral, as condições climáticas favorecem o desenvolvimento do cultivo do coco durante todo o ano, proporcionando um fluxo contínuo da receita econômica, gerada pelo comércio do fruto e de seus subprodutos. Essa continuidade anual no cultivo dessa cultura agrícola por sua vez, também favorece a geração de uma grande quantidade de resíduos provenientes da industrialização ou do consumo direto da água do fruto.

O reaproveitamento do coco ou das partes constituintes do mesmo, configura-se como sendo uma alternativa ambiental necessária, para diminuição do acúmulo desses resíduos sólidos em centros urbanos, aterros sanitários e lixões. Trata-se de um material de difícil decomposição, que pode levar até mais de oito anos para se decompor. Cerca de 80% a 85% do peso bruto do coco verde é considerado resíduo, sendo este formado principalmente pela casca (ROSA *et al.*, 2001).

As cascas do coco são ricas em fibras e quando são descartadas formam amontoados em locais diversos, degradando a paisagem, colocando em risco o meio ambiente e a saúde pública. Esse resíduo agrícola na maioria das vezes é depositado em lixões, aterros, margens de estradas, praias ou terrenos onde são comercializados (Figura 5).

Figura 5 - Fotografia de descarte de cascas de coco em lixo a céu aberto, após o consumo



Fonte: (<https://oglobo.globo.com/rio/bairros/fiscalizacao-encontra-irregularidades-nas-areias-de-icarai-11222380>) (2017)

O aproveitamento de partes do coco, como as cascas ou mesmo o endocarpo, podem servir como matrizes ricas em fonte de carbono para produção de carvão ativado. O reaproveitamento dos resíduos do coco, além da importância econômica e social, é principalmente interessante do ponto de vista ambiental. A conversão da biomassa desse

resíduo em um adsorvente pode ocorrer através da pirólise e processos de ativação específicos (MACEDO, 2005).

3.6 Caracterização de adsorventes

Existem diversos procedimentos experimentais destinados ao melhor conhecimento das propriedades físicas e químicas presentes nos materiais adsorventes. Essas informações são de grande importância em processos adsorptivos, favorecendo melhor compreensão sobre a interação desses materiais com os contaminantes presentes. Algumas características como o tamanho das partículas, porosidade, composição química, área superficial entre outros parâmetros, têm influência direta no desempenho de remoção nos adsorvatos de interesse.

3.6.1 Área superficial e porosidade - BET

Para obtenção de características superficiais de uma ampla faixa de materiais porosos, tal como a área superficial por unidade de volume, tamanhos de poros e sua distribuição, procede-se a medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas diretamente na superfície desse material. Este procedimento experimental é realizado pela adsorção e desorção de nitrogênio gasoso em condições controladas sobre a superfície do material poroso de estudo (SING, 1985). Esse ensaio de análise superficial é conhecido por BET, com nome atribuído aos cientistas idealizadores (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). Na literatura tem sido relatado, que carvões ativados do tipo comerciais, possuem área superficial BET compreendida entre 400 a 1500 m².g⁻¹ (ROZADA *et al.*, 2003).

3.6.2 Determinação do número de iodo

A determinação do número de iodo é utilizada para determinação da capacidade adsorptiva do material para retenção de moléculas de tamanho equivalente ao elemento químico iodo. Esse parâmetro comumente é utilizado por fabricantes de carvões ativados para atestar a boa capacidade de adsorção. No Brasil, a determinação do número de iodo na amostra de carvão ativado pode ser realizada de acordo com a norma ABNT NBR 12073:1991. A norma ABNT NBR 11834:1991, contém as especificações para o carvão ativado pulverizado destinado ao tratamento de água, estabelecendo que o número de iodo deve ser no mínimo de 600 mg I₂.g⁻¹.

3.6.3 Determinação de grupos ácidos e básicos de superfície - Boehm

Esse método consiste na titulação na amostra do carvão ativado, com diferentes reagentes de caráter ácido ou básico, visando identificar os grupos superficiais presentes na superfície do adsorvente.

A química da superfície de carvões ativados, está associada aos heteroátomos presentes, principalmente de compostos contendo oxigênio e hidrogênio ligados ao carbono. As propriedades ácidas da superfície de um carvão ativado são causadas pela presença de grupos carboxílicos, lactonas ou grupos fenólicos. Esses grupos diferem em sua acidez e podem ser diferenciados através da neutralização com soluções de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de sódio (NaOH). Para a identificação de grupos básicos de superfície, é realizada a titulação por neutralização com solução de ácido clorídrico (HCl) (BOEHM, 1994).

Esses compostos ácidos e básicos presentes determinam a carga da superfície e a hidrofobicidade do carvão ativado. Dessa forma, quando um sólido como o carvão ativado é imerso em uma solução aquosa, este desenvolve uma carga de superfície que pode ser originada a partir da dissociação dos grupos da superfície do sólido ou a partir da adsorção de íons da solução (RADOVIC *et al.*, 2000). Da mesma forma, os grupos funcionais presentes em sua superfície de caráter ácido ou básico também podem contribuir na fixação do adsorvato por quimisorção, através das ligações químicas formadas com esses compostos (LYUBCHIK *et al.*, 2004).

3.6.4 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do carvão possui efeito tampão, não interferindo na faixa específica do pH do meio. Quando $\text{pH} > \text{PCZ}$ a superfície do adsorvente torna-se negativamente carregada, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Por outro lado, adsorção de espécies aniônicas será favorecida quando $\text{pH} < \text{PCZ}$ (AYRANCI *et al.*, 2005).

Em processos adsortivos, o PCZ possui relevante importância pois representa a condição em que as cargas do adsorvato e do adsorvente em solução devem ser preferencialmente opostas, viabilizando a maior interação entre cargas disponíveis. Se as cargas elétricas dos adsorventes e dos adsorvatos forem similares, o processo de adsorção será

prejudicado, pois haverá favorecimento da repulsão eletrostática entre os constituintes (FARIA *et al.*, 2004).

3.6.5 Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X é uma técnica experimental, que tem por finalidade a determinação da composição química da amostra, resultando na identificação da porcentagem aproximada dos elementos químicos presentes. A análise por Fluorescência de Raios X é um método qualitativo/quantitativo baseado na medida das intensidades (número de Raios X detectados por unidade de tempo) dos Raios X característicos emitidos pelos elementos que compõem a amostra, quando ocorre excitação por partículas ou ondas eletromagnéticas (SKOOG, 2002).

3.6.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica instrumental muito utilizada para caracterizar os grupos funcionais da superfície de materiais carbonáceos, tais como o carvão ativado. O espectrômetro registra o resultado na forma de uma banda de absorção, fornecendo sinais característicos da presença de determinados grupos funcionais no material de estudo. Isso ocorre devido à interação das moléculas ou átomos presentes na matéria, com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. Desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro. (SILVERSTEIN *et al.*, 2000).

As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em comprimento de onda, utilizando a unidade centímetro inverso (4000 a 400 cm^{-1}). Os picos ou deformações identificadas nas amostras representam os grupos presentes na superfície do adsorvente (ROCHA, 2006).

3.7 Planejamento fatorial do experimento de adsorção

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que permite estudar um sistema multivariável de forma mais rápida e econômica evitando assim, ensaios desnecessários que consistem em avaliar apenas uma variável por vez. A triagem de experimentos envolve a verificação de quais variáveis e níveis são importantes para o sucesso de um processo, permitindo avaliar diversas combinações possíveis e encontrar o ponto ótimo de um sistema.

Nesse planejamento, combinam-se todas as variáveis ao mesmo tempo, possibilitando o estudo do sistema com menor número de experimentos e ainda possibilitando a compreensão de como as variáveis influenciam na resposta do parâmetro avaliado (MONTGOMERY, 2001).

As variáveis que o pesquisador tem condições de controlar podem ser qualitativas ou quantitativas, como por exemplo, a quantidade de adsorvente, agitação, tempo e a temperatura, respectivamente. Os níveis são as intensidades para cada uma das variáveis analisadas. Como por exemplo, na quantidade de adsorvente com o nível inferior (-1), esta corresponderia a menor quantidade, a maior quantidade corresponderia ao nível superior (+1) e o ponto central (0) corresponderia ao valor médio entre os dois níveis. A resposta é o resultado obtido para cada sequência correspondente a interação existente entre variáveis e os níveis (MEDEIROS, 2010).

No planejamento fatorial são investigados as influências de todas as variáveis experimentais e os efeitos de interação como resposta de interesse. Isso geralmente é feito com a combinação de k fatores, sendo investigados em dois níveis, assim um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Considerando esse tipo de planejamento de experimentos com dois níveis e k variáveis, a quantidade mínima de experimentos a serem realizados é obtida pelo produto de cada nível das k variáveis (Equação 3.7).

$$n = 2^k \tag{3.7}$$

Em que n representa a quantidade mínima de experimentos realizados.

Nesse estudo também podem ser avaliados os pontos centrais, para isso são acrescentadas replicatas nesses pontos em função do número de variáveis analisadas. As respostas obtidas no planejamento fatorial podem ser submetidas a análises estatísticas, para avaliando a significância nos efeitos das variáveis escolhidas. Também podem ser gerados gráficos de resposta, para identificar os pontos onde ocorreram as melhores condições experimentais (BARROS NETO *et al.*, 2010).

3.8 Teste de fitotoxicidade

Os testes de toxicidade são importantes para identificar as substâncias e os níveis de concentrações destas que possam afetar os tratamentos biológicos ou a biota aquática em corpos receptores. Diversos organismos de diferentes níveis tróficos, podem ser utilizados, os quais são instrumentos eficientes para avaliar o dano eventual do lançamento de determinado tipo de poluente em um corpo hídrico ou no solo. Este tipo de ensaio pode utilizar diferentes tipos de bioindicadores como algas, helmintos, micro crustáceos, plantas, entre outros (GIORGETTI *et al.*, 2011).

No caso da escolha de culturas de vegetais como organismos indicadores, o teste denomina-se de fitotoxicidade. No campo da ecotoxicologia, entende-se por bioindicadores “organismos ou comunidades de organismos que reagem à poluição com modificação de suas funções vitais normais, ou que são capazes de acumular poluentes” (RODRIGUES, 2002).

A espécie da *Lactuca sativa L.* também conhecida como “alface manteiga”, é citada na literatura como organismo-teste utilizado em bioensaios vegetais. Esse vegetal apresenta características vantajosas como a germinação rápida e uniforme, crescimento linear em ampla faixa de pH, baixa sensibilidade aos potenciais osmóticos, crescimento em água ou solo facilidade de manuseio, zona meristemática radicular com grande número de células em divisão, além de alto grau de sensibilidade a diversos tipos de contaminantes (SANTOS, 2016).

No teste de fitotoxicidade, uma vez hidratadas as sementes com o analito de estudo, havendo condições ambientais favoráveis, estas podem romper seu estado de dormência e iniciar o processo de germinação, onde passarão por intensas modificações fisiológicas. Nessa fase, as sementes se tornam altamente sensíveis as variações ambientais, relacionadas com os possíveis contaminantes presentes no meio. A sensibilidade do bioindicador ao meio, produzirá uma resposta em termos de desenvolvimento no organismo em relação a taxa de contaminantes presentes. Esse teste pode ser interpretado através do déficit de germinação, inibição de crescimento, e qualquer outro efeito adverso causado ao organismo vegetal por substâncias específicas ou condições ambientais (SOBRERO *et al.*, 2004).

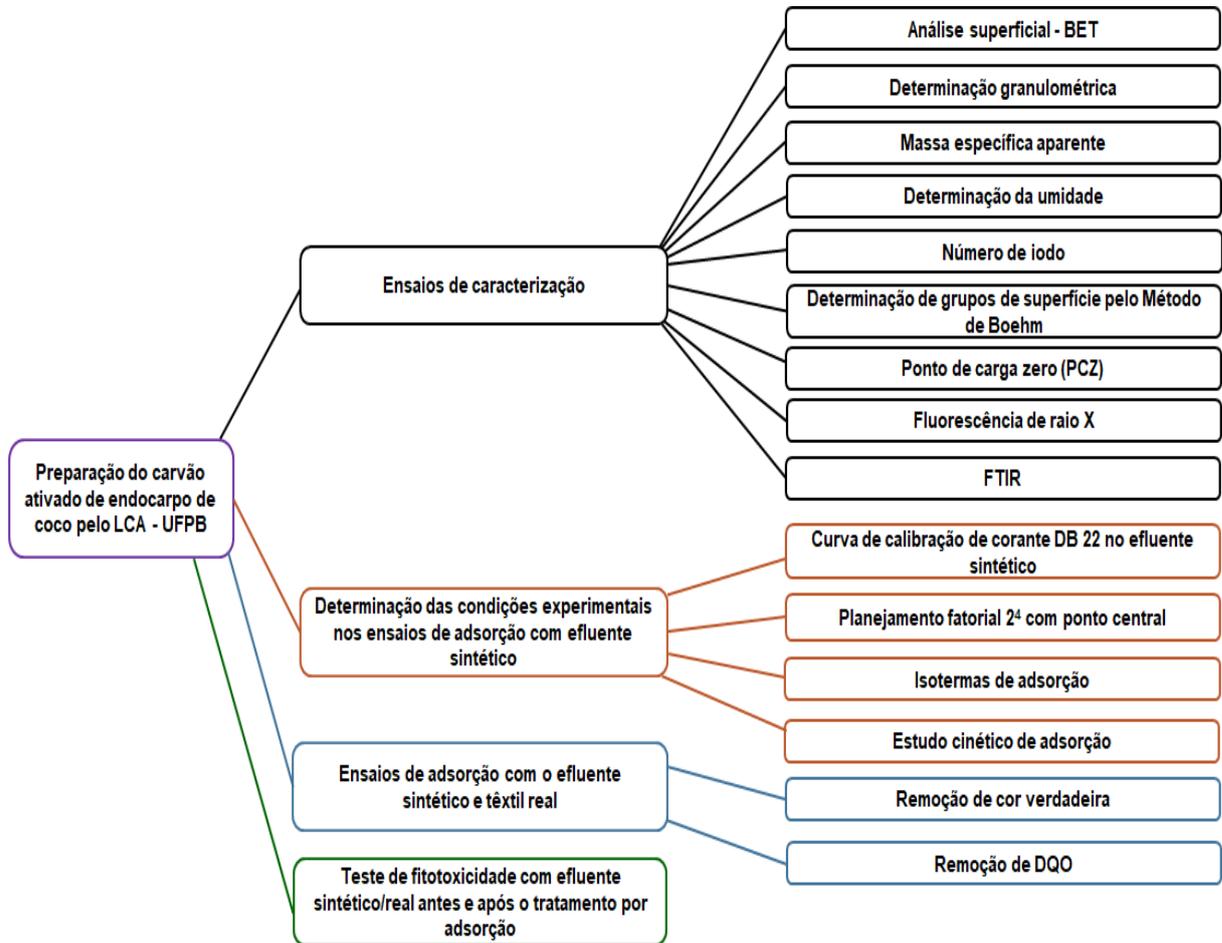
4 METODOLOGIA

Neste capítulo serão abordados os tópicos referentes à metodologia utilizada para a preparação do carvão ativado, bem como serão descritos os procedimentos de caracterização, ensaios de adsorção e fitotoxicidade. A preparação do carvão ativado de endocarpo de coco, ocorreu no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, localizado em João Pessoa - PB.

Alguns dos experimentos de caracterização, adsorção e fitotoxicidade, foram desenvolvidos no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA), da Universidade Federal de Pernambuco no Centro Acadêmico do Agreste (UFPE-CAA), em Caruaru - PE. O ensaio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizado no Laboratório de Química da UFPE-CAA. O ensaio de Fluorescência de raio X, foi feito no Núcleo de Estudos Geoquímicos - Laboratório de Isótopos Estáveis (NEG-Labise), do Departamento de Geologia, da Universidade Federal de Pernambuco, em Recife - PE.

No experimento foram utilizados dois tipos de adsorventes. Um deles foi o carvão ativado pulverizado proveniente de endocarpo de coco (CAPEC), que foi preparado no LCA da UFPB. O outro tipo de carvão ativado pulverizado utilizado neste estudo, foi de grau analítico P.A de marca Merck (CAPP). O adsorvente de grau analítico foi utilizado como controle positivo nos experimentos. Também foram utilizados nesses testes, o efluente sintético e o efluente têxtil real. O efluente sintético foi preparado no LEA e o efluente têxtil real foi coletado em uma lavanderia têxtil, localizada na cidade de Caruaru - PE. As etapas experimentais dessa pesquisa, são descritas abaixo (Figura 6).

Figura 6 - Diagrama esquemático apresentando as etapas do trabalho experimental.



Fonte: O Autor (2017).

4.1 Materiais utilizados

4.1.1 Reagentes Químicos

Os reagentes químicos utilizados nos ensaios realizados ao longo dessa pesquisa, foram os seguintes:

Ácido bórico P.A - Marca Nuclear

Ácido clorídrico 37% P.A - Marca Quemis

Ácido sulfúrico P.A - Marca Synth

Amido solúvel P.A - Marca Anidrol

Bicarbonato de sódio P.A - Marca Nuclear

Brometo de potássio P.A - Marca Dinâmica

Carbonato de sódio P.A - Marca Synth
Carvão ativado pulverizado P.A - Marca Merck
Cloreto de alumínio hexahidratado P.A - Marca Dinâmica
Cloreto de amônio P.A - Marca Vetec
Cloreto de cálcio P.A - Marca Synth
Cloreto de cobre dihidratado P.A - Marca Vetec
Cloreto de cobalto hexahidratado P.A - Marca Neon
Cloreto ferroso tetrahidratado P.A - Marca Synth
Cloreto de manganês tetrahidratado P.A - Marca Synth
Cloreto de níquel hexahidratado P.A - Marca Alphatec
Cloreto de sódio P.A - Marca Quimex
Cloreto de zinco P.A - Marca Neon
Dicromato de potássio P.A - Marca Synth
EDTA dissódico P.A - Marca Química Moderna
Etanol absoluto 99,5% P.A - Marca Merck
Fenolftaleína P.A - Marca Vetec
Fosfato de potássio monobásico anidro P.A - Marca Synth
Hidróxido de sódio P.A - Marca Neon
Iodo ressublimado P.A - Marca QUEMIS
Molibdato de amônio tetrahidratado P.A - Marca Quimex
Selenito de sódio pentahidratado P.A - Marca Neon
Sulfato de magnésio heptahidratado - Marca Vetec
Sulfato de zinco P.A - Marca Nuclear
Sulfato de mercúrio P.A - Marca Vetec
Sulfato de prata P.A - Marca Nuclear
Tiossulfato de sódio P.A - Marca Anidrol

4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nos experimentos foram os seguintes:

Agitador magnético com aquecimento, modelo CMAG HP4 - Marca IKA
Analisador de Fluorescência de raios X, modelo ZSX Primus II - Marca Rigaku
Balança analítica, modelo AUY - Marca Shimadzu

Balança semi-analítica, modelo BL 3200 H - Marca Marte
Bomba de vácuo, modelo 132 - Marca Primatec
Chapa aquecedora - Marca Tecnal
Estufa de secagem - Marca Nova Ética
Espectrofotômetro UV/VIS, modelo Spectroquant Pharo 300 - Marca Merck
Espectrofotômetro Infravermelho, modelo IR Prestige-21 - Marca Shimadzu
Forno elétrico tubular contendo gerador de vapor - Marca CHINO
Incubadora do tipo shaker - Marca INNOVA
Medidor de pH Multi 9310 - Marca WTW
Microporosímetro ASAP, Modelo 2020 - Marca Micrometrics
Paquímetro digital - Marca Panambra
Peneirador eletromagnético - Marca Contenco
Prensa hidráulica manual com capacidade de 10 Toneladas - Marca Alcon
Termoreator Spectroquant TR 420 - Marca Merck

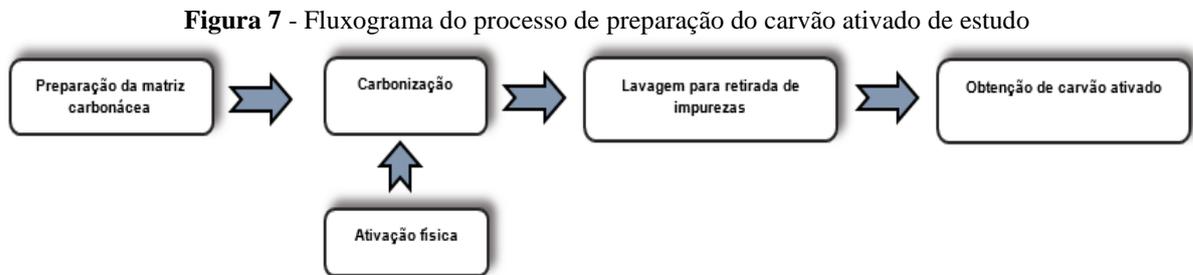
4.1.3 Materiais de apoio

Jogo de peneiras granulométricas de padrão ABNT nº 100, 200 e 325 - Marca Bertel
Holder em policarbonato - Marca Sartorius
Pipetador automático de volume variável (0-10 mL) - Marca Brand
Grau de ágata com pistilo - Marca ICL
Papel de filtro qualitativo - Marca Celab
Membrana de 0,45 µm de éster de celulose - Marca Unifil
Membrana de 0,22 µm de éster de celulose - Marca Millipore
Placa de petri de vidro 10 cm - Marca Uniglass
Sementes de *Lactuca sativa* do tipo alface manteiga - Marca Feltrin

4.2 Preparação do adsorvente de estudo

A matriz carbonácea utilizada para a preparação do carvão ativado do presente trabalho, foi o endocarpo de coco (*Coccus nucifera L.*). As amostras de cascas de coco que serviram para extrair o endocarpo de coco, foram coletadas na cidade de João Pessoa - PB, em locais que comercializam esse tipo de produto para consumo. O adsorvente produzido a partir do endocarpo de coco que foi avaliado nesse trabalho, foi preparado para utilização em pesquisas

diversas realizadas pelo Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba (LCA), localizado em João Pessoa - PB. Uma pequena quantidade desse adsorvente (CAPEC) produzido pelo LCA, foi cedido para o desenvolvimento da presente pesquisa. O fluxograma com as etapas produtivas do carvão ativado CAPEC consta na Figura 7.



Fonte: O Autor (2017).

A metodologia utilizada para produzir o adsorvente CAPEC, foi adaptada segundo Silvanio (2014), de acordo com o seguinte protocolo experimental:

PREPARAÇÃO INICIAL: As amostras de cascas de coco *in natura* passaram previamente por uma etapa de limpeza (lavagem com água de torneira), para retirada de excesso de impurezas. Posteriormente esse material foi colocado para secar, através da exposição a luz solar por 12 horas, para diminuir o excesso de umidade. Em seguida, as amostras foram esmerilhadas para remoção das fibras externas do mesocarpo do coco e obtenção do endocarpo, que é a parte mais rígida que envolve o albúmen sólido. Na sequência, o endocarpo extraído foi triturado em um moinho de martelos e separado para ser utilizado como matéria prima do carvão ativado.

ATIVAÇÃO FÍSICA/CARBONIZAÇÃO: Para essa etapa, no forno elétrico tubular de marca CHINO com gerador de vapor (Figura 8), foram acondicionadas as amostras de endocarpo de coco em granulometria previamente estabelecida, aguardando posterior ativação física em condições específicas. Foi utilizado para essa finalidade o vapor d'água com fluxo controlado de $0,8 \text{ L.h}^{-1}$, em temperatura de 900°C , durante 120 minutos.

Figura 8 - Fotografia dos equipamentos utilizados para preparação do carvão ativado de endocarpo de coco (a) Forno elétrico tubular CHINO. (b) Gerador de vapor CHINO



Fonte: O Autor (2017).

FINALIZAÇÃO: Depois da etapa de ativação física e carbonização, foi realizada a lavagem do carvão ativado produzido, com uma solução de ácido sulfúrico a $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$, durante 120 minutos. A lavagem foi feita para retirada das impurezas provenientes da etapa de carbonização. Na sequência, o adsorvente foi lavado com água corrente para retirada do excesso de ácido. Depois disso, lavou-se o carvão ativado com água destilada até que se obtivesse uma condutividade na água após enxague abaixo de $5 \mu\text{s.cm}^{-1}$. Ao término, foi feita a secagem em uma estufa desse material a 110°C , durante 48 horas. Após o resfriamento o carvão foi acondicionado em frasco fechado para evitar umidade.

A granulometria média de 2,36 mm foi obtida na amostra de carvão produzida pelo LCA. Para a corrente pesquisa, esse material foi novamente processado em um moinho de bolas, com granulometria determinada por procedimento descrito em 4.3.1, até que estivesse na forma de pó fino pulverizado. Optou-se pela forma pulverizada para obtenção de partículas menores, resultando em maior área superficial (determinada conforme item 4.3.2) para adsorção.

4.3 Ensaios de caracterização dos adsorventes

As amostras dos adsorventes utilizados nesta pesquisa foram caracterizadas em diferentes ensaios físicos e químicos, visando conhecer as principais propriedades das amostras dos carvões ativados estudados. Por se tratarem carvões ativados em pó na forma pulverizada, a norma ABNT NBR 11834:1991 foi utilizada como referência para alguns parâmetros avaliados. Os outros parâmetros de caracterização que foram realizados, não possuíam normas

de especificação aplicáveis, apenas referências existentes na literatura corroborando os métodos e resultados encontrados. O carvão ativado de grau analítico utilizado como controle no experimento, também foi caracterizado na maioria dos ensaios, para fins de comparação com o carvão ativado que foi produzido com o endocarpo de coco.

4.3.1 Determinação granulométrica

Para o ensaio de determinação granulométrica nos adsorventes CAPEC e CAPP, foi utilizada a norma da ABNT NBR 12075:1991. Nesse procedimento, 25 g da amostra foi seca em uma estufa na temperatura de (130 ± 5) °C durante 3h e posteriormente resfriada em temperatura ambiente. Da amostra seca pesou-se cerca de 5,0 g (P3). Essa amostra foi transferida para a peneira ABNT de malha nº100 e usou-se um filete de água para promover a passagem do resíduo pela malha específica da peneira. A amostra retida na peneira foi transferida com auxílio de uma pisseta com água destilada para um funil, contendo um papel de filtro previamente seco a (130 ± 5) °C durante 3 h (P1).

O conjunto contendo o papel de filtro e o resíduo de amostra da peneira, foi seco em uma estufa a (130 ± 5) °C durante 3 h, sendo posteriormente resfriado em temperatura ambiente e pesado (P2). Foi repetido o mesmo procedimento na amostra de carvão ativado para as peneiras ABNT de malhas de nº 200 e nº 325.

A granulometria foi expressa em porcentagem de massa passante na base seca em cada peneira através da Equação (4.1):

$$G = 100 - \left[\frac{(P2-P1)}{P3} \times 100 \right] \quad (4.1)$$

Sendo:

G = granulometria na peneira analisada, em percentual (%)

P1 = massa do papel de filtro seco (g)

P2 = massa do papel de filtro com a amostra seca retida na peneira em (g)

P3 = massa da amostra seca, em (g)

A norma da ABNT NBR 11834:1991, estabelece a especificação exigida para a granulometria do carvão ativado em forma pulverizada. Para que o adsorvente esteja dentro dos

limites dessa norma, são necessárias as seguintes condições: mínimo de 90% de material passante em peneira de malha de nº 325, 95% na peneira de malha de nº200 e 90% na peneira de malha de nº100.

4.3.2 Análise superficial do carvão ativado (BET)

As análises de área superficial, volume de microporos e dimensão dos poros pelo método BET foram realizadas no LCA, com um equipamento Microporosímetro ASAP, Modelo 2020 de marca Micrometrics (Figura 9).

Figura 9 - Fotografia de equipamento microporosímetro ASAP 2020 do LCA



Fonte: O Autor (2017).

Na realização do ensaio de análise superficial, uma massa de 0,25 g da amostra de carvão ativado na forma pulverizada, foi submetida ao processo de eliminação gasosa na temperatura de 413 K por um período de 3h, com a pressão de vácuo variando de 10 a 925 mmHg. A área superficial da amostra foi determinada pela aplicação do método BET para adsorção de gás nitrogênio (N₂) em equilíbrio, na temperatura de 77 K (BRUNAUER *et al.*, 1938).

4.3.3 Determinação da massa específica aparente

A determinação deste ensaio foi realizada de acordo com o procedimento descrito na norma ABNT NBR 12076:1991. Foi determinada a massa específica aparente do carvão ativado

pulverizado, que corresponde a massa de amostra compactada por unidade de volume, sendo expressa em g/cm^3 .

No ensaio, inicialmente foi pesada aproximadamente 100 g de amostra, sendo colocada para secagem em uma estufa na temperatura de $(130 \pm 5)^\circ\text{C}$, durante 3 h. A amostra seca foi introduzida em uma proveta previamente seca e pesada com capacidade de 100,0 mL. O conjunto foi submetido a leves impactos nas laterais e no fundo, até que não fossem observadas variações no volume final compactado. Em seguida, o conjunto formado pela amostra com a proveta foi pesado em uma balança analítica. Dividiu-se o resultado da massa do carvão, pelo volume final medido após a compactação. Ao término, foi calculada a densidade aparente de cada amostra em g/cm^3 .

4.3.4 Determinação da umidade

A determinação da umidade na amostra de carvão ativado, foi feita segundo procedimento descrito na norma ABNT NBR 12077:1991. Nesse ensaio, inicialmente tomou-se uma placa de petri com tampa e realizou-se a secagem da mesma em uma temperatura de $(130 \pm 5)^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, anotando-se a sua massa inicial. Em seguida, tomou-se uma amostra de carvão ativado com cerca de 5,0 g, colocando-a na placa de petri previamente seca.

Durante o período que a amostra permaneceu na estufa, a placa de petri contendo a amostra permaneceu aberta para melhor secagem. Após a retirada da estufa, a placa de petri foi fechada para evitar absorção de umidade. A temperatura de secagem foi de $(130 \pm 5)^\circ\text{C}$ por 3h. A umidade foi expressa em percentagem de massa na base úmida, através da Equação (4.2):

$$U = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \quad (4.2)$$

Em que:

U = umidade em percentagem de base úmida (%)

P_1 = massa da amostra úmida (g)

P_2 = massa da amostra seca (g)

4.3.5 Determinação do número de iodo

A determinação do número de iodo na amostra de carvão ativado foi feita de acordo com o protocolo experimental descrito na norma ABNT NBR 12073:1991. Este ensaio se baseou na obtenção da quantidade em miligrama de iodo adsorvido em 1,0 g de carvão ativado pulverizado. De acordo com Saka (2012), este tipo de parâmetro é utilizado como indicativo de boa capacidade de adsorção adotado por fabricantes de carvão ativado e está relacionado com a capacidade de adsorção de moléculas de pequena massa molecular.

As amostras foram inicialmente passadas em peneira ABNT nº 325, para obtenção de material com granulometria adequada ao método. Esse material foi seco em estufa a (130 ± 5) °C durante 3h e resfriado a temperatura ambiente em dessecador. Foram pesadas em erlenmeyers de 250 mL, amostras de aproximadamente 1,0000 g em triplicata, com o auxílio de uma balança analítica. Em cada um desses frascos foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico (1:5). Os frascos foram agitados até que os carvões estivessem completamente umedecidos com a solução ácida. Em seguida, foram colocados em chapa aquecedora e levados à ebulição por 30 segundos. Na sequência foram retirados do aquecimento e deixou-se esfriar até temperatura ambiente. Foram pipetados para cada frasco, 100 mL da solução de iodo padronizada de 0,1 N. Adotou-se a unidade de normalidade (N), pois na norma da ABNT correspondente ao ensaio era utilizada essa unidade de concentração.

Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico imediatamente após a adição da solução de iodo, sendo agitados vigorosamente por 30 segundos. Filtrou-se a mistura em papel de filtro qualitativo e descartou-se os primeiros 20 a 30 mL do filtrado. O restante de cada filtrado foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL e titulou-se com a solução de tiosulfato de sódio padronizada de 0,1 N, até a coloração amarelo-claro. Adicionou-se no meio, 2 mL da solução indicadora de amido e continuou-se a titulação com tiosulfato de sódio 0,1 N, até que a solução se tornasse incolor. Foi registrado o volume final gasto na titulação.

O número de iodo é expresso em miligramas de iodo por grama de carvão ativado pulverizado ($\text{mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$) e foi obtido através da Equação (4.3):

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 \times B \times V_a)}{p} \quad (4.3)$$

Em que:

$\frac{X}{M}$ = número de iodo

A = concentração da solução de iodo 0,1 N, multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693

B = concentração da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93

Va = volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL)

p = massa da amostra de carvão ativado pulverizado (g)

4.3.6 Ensaio de Fluorescência de raios X

O ensaio de Fluorescência de raios X, foi realizado para determinar a composição química elementar do adsorvente que foi produzido com o endocarpo de coco. Este ensaio ocorreu no NEG-Labise, no Departamento de Geologia, da UFPE em Recife. Para esse propósito foi utilizado o equipamento de marca Rigaku, modelo ZSX Primus II, equipado com tubo de Rh e 7 cristais analisadores (Figura 10). A amostra do carvão ativado de endocarpo de coco foi prensada em forma de uma pastilha, contendo 40% (p/p) de ácido bórico de grau analítico em sua composição final. Em seguida, a pastilha preparada foi colocada no respectivo equipamento, para posterior leitura e obtenção de resultados.

Figura 10 - Fotografia do equipamento de fluorescência de raio X Rigaku modelo ZSX Primus II



Fonte: O Autor (2017).

4.3.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para este ensaio, as amostras CAPEC e CAPPa foram inicialmente homogeneizadas com o reagente analítico brometo de potássio (KBr), em um almofariz de ágata e posteriormente compactadas na forma de pastilhas com uma prensa hidráulica. A composição final da pastilha continha 0,1% (p/p) de carvão ativado e o restante da massa era constituído por brometo de potássio, até a obtenção de massa final de 0,4 g. Essas pastilhas preparadas foram utilizadas para leitura no equipamento de medição. Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram obtidos no comprimento de onda compreendido de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros gerados foram analisados de forma qualitativa, relacionando os picos e bandas presentes nas amostras, com possíveis grupos funcionais existentes na literatura. O equipamento de medição foi o espectrofotômetro da Shimadzu, modelo IR Prestige-21 com Transformada de Fourier (Figura 11).

Figura 11 - Fotografia do Equipamento de FTIR, Shimadzu IRPrestige-21



Fonte: O Autor (2017).

4.3.8 Determinação de grupos ácidos e básicos de superfície - Boehm

Utilizou-se o procedimento experimental idealizado por Boehm (1994) para determinação dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície do carvão ativado. No ensaio para a determinação dos grupos básicos superficiais presentes, estes são neutralizados por meio de titulação com solução de HCl. Para os grupos ácidos, carboxílicos, lactônicos e fenólicos, cuja acidez é elevada para os grupos carboxílicos, intermediária para os grupos lactônicos e do tipo fraca para os grupos fenólicos, estes são neutralizados por bases de diferentes forças (BOEHM, 1994; CAMBUIM, 2009).

Na determinação dos grupos ácidos, foram pesadas amostras de carvão ativado com massa de 1,0 g em erlenmeyers de 250 mL. Para cada amostra foram adicionados 50 mL da solução padronizada de NaOH (0,1 N), Na₂CO₃ (0,1 N) e NaHCO₃ (0,1 N). Os erlenmeyers foram fechados e agitados em um equipamento shaker a 200 rpm, durante 24 horas. Posteriormente, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo e foram retiradas alíquotas de 10 mL. Para a alíquota contendo 10 mL de NaOH, adicionou-se 15 mL da solução de HCl (0,1 N) e o indicador fenolftaleína 0,5% (m/v), titulando-as por retorno com a solução de NaOH. Para as alíquotas contendo 10 mL de Na₂CO₃ (0,1 N) e de NaHCO₃ (0,1 N), adicionou-se 15 mL de HCl (0,1 N). Ambas foram submetidas ao aquecimento, até ebulição para a eliminação de gás carbônico.

Após o resfriamento, foi adicionado o indicador fenolftaleína 0,5% (m/v) e as alíquotas foram tituladas com a solução de NaOH (0,1 N). Testes em branco, sem o carvão ativado também foram realizados pelo mesmo procedimento. Cada grupo ácido foi determinado a partir da diferença do volume de solução gasto de NaOH (0,1N), na titulação da amostra e na titulação do branco. Os grupos carboxílicos foram determinados pela titulação da alíquota de Na₂CO₃ (0,1 N). Os grupos lactônicos foram obtidos pela diferença entre os grupos encontrados na titulação de Na₂CO₃ (0,1 N) e de NaHCO₃ (0,1 N). Os grupos fenólicos foram determinados através da diferença dos grupos obtidos nas titulações de NaOH (0,1 N) e de NaHCO₃ (0,1 N).

Na determinação dos grupos básicos, as amostras de carvão permaneceram em contato com 50 mL de solução de HCl (0,1 N) em agitação. Uma alíquota de 10 mL filtrada foi retirada e foi adicionado o indicador fenolftaleína 0,5% (m/v), titulando-se com solução de NaOH (0,1 N). A determinação de todos os grupos de superfície (carboxílicos, lactônicos fenólicos e básicos) foram feitas em triplicata.

Para obtenção do valor em miliequivalentes grama do grupo por grama de carvão (mEq.g⁻¹) a equação 4.4 foi utilizada.

$$mEq = V_T \cdot N_b (V_{am} - V_b) / V_{al} \quad (4.4)$$

Em que:

V_b e V_{am} = volume da solução padrão de NaOH (0,1 N) gasto nas titulações do volume do branco e do volume da amostra (mL);

V_T = volume total da solução de HCl, NaOH, NaHCO₃ ou Na₂CO₃ (mL);

V_{al} = volume da alíquota do filtrado (mL);

N_b = concentração da solução de NaOH (Eqg.L⁻¹)

Para calcular a concentração dos grupos básicos de superfície, utilizou-se a mesma equação (4.4), mas os termos entre parênteses tiveram a ordem invertidos.

4.3.9 Ponto de carga zero (PCZ)

Esse ensaio foi realizado para avaliar o comportamento do carvão ativado em diferentes faixas de pH em solução aquosa. No procedimento experimental, inicialmente foram adicionados 100 mL de água destilada isenta de gás carbônico a um erlenmeyer de 250 mL, contendo 1,0 g de carvão ativado. O pH foi ajustado, em diferentes faixas de pH entre 2,0 a 13,0 com a adição de soluções de ácido clorídrico 0,1 N e de hidróxido de sódio 0,1 N. A medição do pH foi feita no equipamento Multi 9310, marca WTW. O meio contendo o carvão ativado e a solução aquosa, permaneceram sob agitação a 150 rpm em uma incubadora do tipo shaker de marca INNOVA, durante 24 horas na temperatura de 25°C (Figura 12).

Figura 12 - Fotografia de equipamento incubadora do tipo shaker de marca INNOVA



Fonte: O Autor (2017).

Ao término desse período, as amostras foram filtradas em membrana de 0,22 μm e o pH final foi medido. O ponto de carga zero, ocorreu no ponto onde a superfície do adsorvente não influenciou o pH da faixa inicial, se comportando de forma similar ao pH inicial. A partir daí, traçou-se um gráfico contendo as informações pH (final) – pH (inicial) versus pH (inicial), para identificar o ponto de carga zero. A faixa de pH onde ocorreu o PCZ foi utilizada como parâmetro de ajuste experimental nos experimentos de adsorção.

4.4 Efluentes utilizados

4.4.1 Preparação do efluente sintético

O corante utilizado para a preparação do efluente sintético, foi o Direct Black 22 (DB22), CAS 6473-13-8, C.I. 35435. Este corante é do tipo tetra-azo, de fórmula molecular $C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_3$ e com peso molecular de $1083,97 \text{ g.mol}^{-1}$. Este azocorante DB22, representa uma classe de corantes muito utilizada pelas lavanderias têxteis do Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco (Ferraz Jr. *et al.*, 2011). O efluente sintético utilizado na corrente pesquisa, continha o corante DB22, além de outros constituintes químicos tipicamente presentes em efluentes gerados pelas lavanderias têxteis em seus processos produtivos.

A solução aquosa do corante DB22 foi submetida inicialmente a hidrólise, segundo metodologia de Santos (2012). Nesta etapa, o pH inicial da solução de corante preparada com água destilada, foi ajustado para 11,00, com solução de NaOH na concentração de 20% (m/v). Por um período de 60 minutos, esta solução foi aquecida à temperatura de 80°C e mantida sob agitação em um agitador magnético. Após o término desse período e do resfriamento da solução, a mesma teve seu pH ajustado para 7,00 com solução de HCl (0,1N). Esse tipo de procedimento de hidrólise é utilizado tipicamente na preparação dos corantes destinados ao tingimento das peças na indústria têxtil.

O procedimento adotado no trabalho de Menezes (2016), foi utilizado na preparação do efluente sintético da corrente pesquisa. Este efluente era constituído pelo corante do tipo azo (DB22) já hidrolisado em meio aquoso e por outros componentes químicos adicionados em sua composição. O efluente sintético tinha como característica principal, a concentração de (DQO) de $1200 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ e cor verdadeira de 2615 Unidades Hazen (UH) (Tabela 3).

Tabela 3 - Composição química do efluente têxtil sintético

Composto	Função	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Corante Direct Black 22	Corante utilizado	32,5 (0,03 mM)
Etanol	Ajuste de DQO	1200 mg DQO.L ⁻¹
NaHCO ₃	Tampão	1200
NaCl	Interferente típico de efluente têxtil	1000
NH ₄ Cl ^a	Interferente típico de efluente têxtil	280
K ₂ HPO ₄ ^a	Interferente típico de efluente têxtil	252
MgSO ₄ ·7H ₂ O ^a	Interferente típico de efluente têxtil	100
CaCl ₂ ^a	Interferente típico de efluente têxtil	7
Solução B ^b	Interferente típico de efluente têxtil	1

Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptação de Menezes (2016), ^(a) Adaptação de Dos Santos *et al.* (2006), ^(b) Solução proposta por Florêncio *et al.* (1993), descrita na Tabela 4

A composição da solução B (Tabela 4) também utilizada na preparação do efluente sintético, foi preparada de acordo com procedimento proposto por Florencio *et al.* (1993). Ambas as soluções continham em sua composição, elementos químicos tipicamente encontrados no efluente têxtil.

Tabela 4 - Composição química da solução B utilizada na preparação do efluente sintético

Composto	Elemento químico de interesse	Concentração (mg.L ⁻¹)
FeCl ₂ .4H ₂ O	Fe	2000
H ₃ BO ₃	B	50
ZnCl ₂	Zn	50
MnCl ₂ .4H ₂ O	Mn	500
CuCl ₂ .2H ₂ O	Cu	38
(NH ₄)Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	Mo	50
AlCl ₃ .6H ₂ O	Al	90
CoCl ₂ .6H ₂ O	Co	2000
NiCl ₂ .6H ₂ O	Ni	142
NaSeO ₃ .5H ₂ O	Se	164
EDTA	-	1000
HCl	-	1 mL.L ⁻¹

Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptação de Menezes (2016), segundo Florêncio *et al.* (1993).

Na solução de efluente sintético foi realizada uma varredura espectral ao longo da faixa de 190 a 1090 nm, visando identificar o comprimento de onda correspondente ao pico de absorvância máximo do corante DB22. Uma vez identificado o comprimento de onda específico, foi preparada uma curva de calibração, para determinação da concentração remanescente do corante DB22 nos ensaios de adsorção.

4.4.2 Efluente têxtil real e lavanderia de estudo

A lavanderia que forneceu o efluente têxtil real, localiza-se na cidade de Caruaru em Pernambuco. Ao todo foram coletadas 6 amostras do efluente real, em diferentes datas. O ponto escolhido para coleta das amostras na lavanderia, foi o tanque de equalização da empresa. O tanque de equalização é um reservatório de acumulação do efluente produzido nos diferentes processos de beneficiamento das peças, com funções de acumular e homogeneizar o efluente antes do tratamento pela empresa. A amostra do tanque de equalização representaria de forma homogênea e qualitativa, diferentes tipos de contaminantes advindos dos processos têxteis.

A lavanderia de estudo é classificada como sendo de médio porte. Como atividade principal, realiza prestação de serviços de lavagens em jeans, acabamentos e tingimentos diversos em roupas confeccionadas. Possui nove anos de funcionamento e tem cerca de 20

funcionários que se dividem nas etapas de triagem de peças, processo têxtil, expedição, caldeiraria e tratamento de efluentes.

A produção diária da empresa é de aproximadamente 2000 peças, oriundas dos diferentes processos de acabamento disponíveis. Os diversos efeitos produzidos nas peças são dependentes da demanda local das feiras e mercados de confecções, visando atender a um público bastante diversificado (Figura 13).

Figura 13 - Fotografia de peças de jeans com diferentes efeitos, produzidas pela lavanderia têxtil de estudo



Fonte: O Autor (2017).

O consumo médio diário de água nos processos produtivos é de aproximadamente 60.000 litros. Essa água é proveniente de fontes de abastecimento como poço artesiano, reuso de efluente tratado e adquirida de terceiros (carro pipa). O efluente têxtil líquido, gerado pelas etapas de beneficiamento (desengomagem, tingimento, neutralização e amaciamento) é tratado pelo método físico-químico.

O sistema de tratamento adotado pela lavanderia é composto por gradeamento, tanque de equalização, tanque de coagulação/floculação com sistema de aeração, leito de secagem de lodo e sistema de filtração. Os produtos químicos utilizados no tratamento são: policloreto de alumínio, enzimas, cal hidratada e o polímero Basf Zetag 4110. Após o tratamento, cerca de 70% do efluente é destinado a reuso para reaproveitamento no processo fabril. Esse método adotado pela empresa produz considerável quantidade de lodo químico (Figura 14).

Figura 14 - Fotografia de lodo gerado em tratamento físico-químico produzido pela lavanderia de estudo. (a) Leito de secagem de Lodo. (b) Lodo físico-químico



Fonte: O Autor (2017).

4.5 Determinação das condições experimentais

4.5.1 Planejamento fatorial do experimento

Para avaliar experimentalmente diferentes variáveis e a influência das mesmas sobre o processo de adsorção, foi empregada a técnica de planejamento fatorial em dois níveis. Nesse estudo foram avaliadas as influências de 04 variáveis: quantidade de adsorvente (g), temperatura (°C), velocidade de agitação (RPM) e tempo de contato (minutos). O planejamento fatorial foi do tipo 2^4 completo, acrescido do ponto central em quadruplicata, totalizando assim, 20 experimentos realizados para cada tipo de carvão ativado. No planejamento fatorial foram avaliados os dois tipos de adsorventes de estudo (CAPEC e CAPP) e o adsorvato utilizado foi o efluente sintético. Os níveis das variáveis estudadas encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^4 com ponto central

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
Quantidade de adsorvente (g)	1	2	3
Temperatura (°C)	20	25	30
Velocidade de agitação (RPM)	100	200	300
Tempo de contato (minutos)	60	90	120

Fonte: O Autor (2017).

Os parâmetros avaliados foram cor verdadeira e DQO. Para as variáveis escolhidas, foram executadas seqüências correspondentes aos diferentes níveis, proporcionando diferentes combinações de ensaios. A matriz de planejamento fatorial em ordem padrão crescente, adotada para as duas amostras de adsorvente (CAPEC e CAPP), encontra-se apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Matriz de planejamento fatorial aplicada aos ensaios com os adsorventes CAPEC e CAPP

Ordem dos ensaios	Quantidade de adsorvente (g)	Temperatura (°C)	Velocidade de agitação (RPM)	Tempo de contato (minutos)
1	1(-1)	20(-1)	100(-1)	60(-1)
2	3(+1)	20(-1)	100(-1)	60(-1)
3	1(-1)	30(+1)	100(-1)	60(-1)
4	3(+1)	30(+1)	100(-1)	60(-1)
5	1(-1)	20(-1)	300(+1)	60(-1)
6	3(+1)	20(-1)	300(+1)	60(-1)
7	1(-1)	30(+1)	300(+1)	60(-1)
8	3(+1)	30(+1)	300(+1)	60(-1)
9	1(-1)	20(-1)	100(-1)	120(+1)
10	3(+1)	20(-1)	100(-1)	120(+1)
11	1(-1)	30(+1)	100(-1)	120(+1)
12	3(+1)	30(+1)	100(-1)	120(+1)
13	1(-1)	20(-1)	300(+1)	120(+1)
14	3(+1)	20(-1)	300(+1)	120(+1)
15	1(-1)	30(+1)	300(+1)	120(+1)
16	3(+1)	30(+1)	300(+1)	120(+1)
17	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)
18	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)
19	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)
20	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)

Fonte: O Autor (2017).

Os resultados encontrados no planejamento fatorial, foram interpretados com o auxílio do software Minitab® - Versão 17. Através das respostas obtidas nas diferentes combinações de variáveis e níveis, foi possível identificar as condições experimentais mais favoráveis. As condições experimentais escolhidas, foram aquelas que apresentaram as melhores eficiências de remoção nas condições avaliadas. Na execução dos experimentos da matriz de planejamento fatorial 2⁴ com ponto central, estes foram realizados em ordem aleatória, evitando assim qualquer tendência de resultados similares.

4.5.2 Estudo cinético de adsorção com efluente sintético

No estudo da cinética de adsorção foram avaliados os parâmetros de cor verdadeira, DQO e a quantidade do corante DB22 adsorvido. Esse ensaio foi do tipo batelada e simulou testes de adsorção durante um intervalo de tempo variável, com condições experimentais pré-fixadas. As condições experimentais foram escolhidas através das melhores respostas obtidas no planejamento fatorial. Baseado nos resultados obtidos, mantiveram-se constantes as variáveis de massa do adsorvente (2,0 g), velocidade de agitação (200 RPM) e a temperatura (25°C). Os intervalos de tempo de retirada das amostras foram de 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 600, 720 e 1440 minutos. O pH do meio foi ajustado para cada tipo de adsorvente, conforme resultados encontrados no ensaio do ponto de carga zero.

No procedimento experimental do estudo cinético, inicialmente foram adicionados 100 mL do efluente sintético em erlenmeyer de 250 mL, contendo uma massa de adsorvente de 2,0 g. As amostras contendo os adsorventes foram acondicionadas em erlenmeyers fechados em uma incubadora tipo shaker, com temperatura pré-estabelecida e mantidos sob agitação por períodos específicos. Nos intervalos de tempo pré-estabelecidos, as amostras foram coletadas e filtradas em membranas de 0,45 μm , no conjunto de filtração a vácuo. O conjunto de filtração utilizado no experimento, era constituído por uma bomba de vácuo e por um holder em policarbonato contendo a membrana filtrante (Figura 15).

Figura 15 - Fotografia de conjunto de filtração a vácuo



Fonte: O Autor (2017).

Após filtradas as amostras, foram realizadas as medições nos parâmetros de cor verdadeira, DQO e concentração de corante DB22 adsorvido. Para medição foi utilizado o espectrofotômetro UV/VIS, da marca Merck, modelo Spectroquant Pharo 300 UV/VIS. A partir dos dados obtidos, foram construídas as curvas correspondentes aos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem de reação.

4.5.3 Isotermas de adsorção

As isotermas foram obtidas por meio do estudo da determinação da capacidade adsortiva do carvão ativado. Este procedimento foi realizado em batelada e baseou-se no protocolo experimental da norma internacional D 3860-98, *Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique* da *American Society for Testing and Materials - ASTM* (Reaprovada em 2008).

No ensaio, foram adicionadas diferentes massas de carvão ativado em contato com o efluente sintético, em condições experimentais específicas. Os resultados obtidos no planejamento fatorial e no estudo cinético, serviram como base para escolha dos parâmetros de velocidade de agitação, tempo de contato e temperatura, baseado nas melhores respostas das diferentes combinações testadas. O pH do meio foi ajustado, segundo os resultados encontrados no ponto de carga zero para cada tipo de carvão ativado testado.

Na determinação das isotermas, foi utilizado o efluente sintético contendo o corante DB22 na concentração de 32,5 mg.L⁻¹ e os adsorventes CAPEC e CAPP. Para leitura das concentrações, foi utilizada uma curva de calibração no comprimento de onda a 476 nm, do efluente sintético contendo o corante DB22. A massa de carvão ativado e o volume necessário das amostras foram definidos segundo a norma D3860-98 da ASTM (2008). Estes valores são descritos resumidamente na Tabela 7.

Tabela 7 - Volumes de amostras e massas correspondentes de carvão ativado para determinação dos constituintes adsorvíveis

Concentração de adsorvato mg.L ⁻¹	Volume da amostra mL	Massa de carvão sugerida
≤ 10	500	1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 25,0 e 50 mg
> 10; 100	100	0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,40; 1,0; 2,0 e 4,0 g
> 100	100	0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 g

Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptação de *American Society for Testing and Materials - ASTM - D3860-98* (2008).

A concentração inicial do adsorvato contendo DB22 era de $32,5 \text{ mg.L}^{-1}$, no ensaio utilizaram-se as massas de carvão ativado de 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,40; 1,0; 2,0 e 4,0 g. O volume de amostra adotado foi de 100 mL. A Tabela 7 foi tomada como referência para escolha da massa e volume de adsorvato.

Após estabelecer as condições experimentais que seriam utilizadas, partiu-se para a execução do método. Os constituintes ficaram sob agitação em um erlenmeyer de 250 mL na incubadora tipo shaker, durante o período determinado no estudo cinético (120 minutos). Ao término, as amostras foram filtradas a vácuo em membranas de $0,45 \mu\text{m}$. Em seguida fez-se a leitura das amostras no comprimento de onda de 476 nm, com um espectrofotômetro UV/VIS. Com os resultados encontrados, obtiveram-se os gráficos correspondentes e as isotermas de adsorção, segundo os modelos de Langmuir e Freundlich.

4.6.4 Cor verdadeira

O método utilizado para medição de cor verdadeira foi o espectrofotométrico 2120-C, do *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater 21st Edition*. Nesse método, as amostras após serem adsorvidas, eram filtradas em membranas de $0,45 \mu\text{m}$ em um conjunto de filtração a vácuo. A medição ocorreu em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 465 nm. A unidade de medida utilizada foi a Unidade Hazen (UH)

4.6.5 Demanda química de oxigênio (DQO)

O método utilizado para determinação de DQO, foi o colorimétrico de refluxo fechado 5220 D, do *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater 21st Edition*.

Nesse ensaio, as amostras após serem tratadas por adsorção em condições experimentais específicas, foram filtradas em membranas de $0,45 \mu\text{m}$ em um conjunto de filtração a vácuo. As amostras brutas, sem tratamento por adsorção também foram analisadas da mesma forma. Em frascos de digestão de vidro de 16 mm, foram adicionados 2,5 mL das amostras brutas ou filtradas após o tratamento por adsorção, 1,5 mL de solução digestora contendo dicromato de potássio, ácido sulfúrico e sulfato de mercúrio, e 3,5 mL de solução catalítica de sulfato de prata em ácido sulfúrico.

A mistura foi aquecida a $150 \pm 2^\circ\text{C}$ por um período de 120 minutos, em um equipamento Termoreator de marca Merck, modelo Spectroquant TR 420 (Figura 16).

Figura 16 - Fotografia de equipamento Termoreator Spectroquant TR 420



Fonte: O Autor (2017).

Após o término do tempo de digestão e resfriamento, foi realizada a leitura da absorbância dos tubos de 16 mm, em um espectrofotômetro a 600 nm. As soluções da curva de calibração foram preparadas com padrões de biftalato de potássio, correspondentes a uma faixa de DQO de 0 a 1200 mgO₂.L⁻¹.

4.7 Ensaios de adsorção com o efluente têxtil real

Foram realizadas 6 coletas de efluente real em uma lavanderia têxtil de jeans, localizada na cidade de Caruaru em Pernambuco. As amostras foram coletadas no tanque de equalização em diferentes datas, tendo sido avaliadas a remoção dos parâmetros de cor verdadeira e DQO. Após identificar na primeira parte desta pesquisa as condições experimentais mais favoráveis para o tratamento por adsorção do efluente sintético (PCZ, planejamento fatorial, isotermas de adsorção e no estudo cinético), seguiram-se os testes no efluente têxtil real. A configuração adotada foi baseada nas melhores respostas dos ensaios anteriores. Estas foram: massa de adsorvente de 2,0 g, velocidade de agitação de 200 RPM, temperatura de 25°C e tempo de contato de 120 minutos. O PCZ para adsorvente CAPEC foi de 8,03 e para o adsorvente CAPEC foi de 8,98.

4.8 Teste de fitotoxicidade

Esse ensaio foi realizado seguindo o protocolo experimental *Ecological Effects Test Guideline - Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test* (OPPTS 850.4200), desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 1996) utilizando sementes de *Lactuca sativa L.* para essa finalidade. Algumas adaptações na execução do método, ocorreram de acordo com a metodologia de Sobrero e Ronco (2004).

Foram analisadas ao todo seis amostras. Sendo as duas primeiras delas aplicadas ao efluente sintético produzido em laboratório (antes e após adsorção). As outras quatro amostras foram do efluente real (antes e após adsorção), provenientes de 2 coletas em diferentes datas na lavanderia têxtil de estudo.

As sementes de *Lactuca sativa L.* que foram utilizadas eram do tipo Alface manteiga e foram adquiridas em uma loja de produtos agrícolas, na cidade de Caruaru em Pernambuco. A marca das sementes utilizadas foi do tipo Feltrin e o lote 0014501610000040. De acordo com informações do fabricante, essas possuíam um percentual de germinação de 98% e um grau de pureza de 99,8% (Figura 17).

Figura 17 - Fotografia da embalagem das sementes de alface utilizadas no ensaio de fitotoxicidade

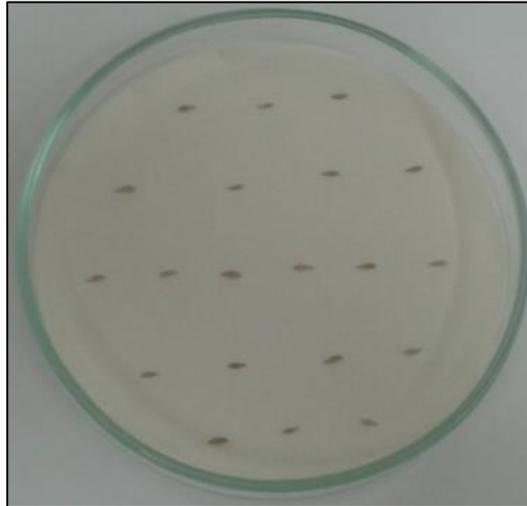


Fonte: O Autor (2017).

O ensaio de fitotoxicidade consistiu em acondicionar 20 sementes de *Lactuca sativa L.*, em placa de petri com diâmetro de 10 cm, contendo uma folha de papel de filtro qualitativo com 4 mL do efluente, nas proporções de diluição efluente em água destilada (v/v) de 10%, 20%, 40%, 80% e 100%.

As 20 sementes foram dispostas nas folhas de papel de filtro, com o auxílio de uma pinça esterilizada, contendo em sequência 3, 4, 6, 4, 3, sementes cada, em linhas paralelas. As sementes foram dispostas nessa ordem para evitar o crescimento sobreposto das raízes nas sementes (Figura 18).

Figura 18 - Fotografia de placa de petri com a ordem de distribuição das sementes de alfaca



Fonte: O Autor (2017).

Após a preparação, as placas foram cobertas com filme plástico para evitar perda de umidade e foram acondicionadas ao abrigo da luz pelo período de 120 h, em incubadora do tipo shaker de marca INNOVA, na temperatura de $(22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$. Após esse período de incubação, as placas de petri contendo as diluições foram retiradas, então contou-se o número de sementes germinadas nas amostras, além da medição do comprimento da radícula. A radícula avaliada, correspondia a extensão total da raiz da semente germinada. Como controle positivo, utilizou-se água destilada e para controle negativo utilizou-se uma solução de sulfato de zinco a 1% (m/v). No controle positivo ocorreu germinação devido à ausência de toxicidade na água destilada e no controle negativo ocorreu a inibição do crescimento das sementes. O ensaio foi realizado em triplicata. As medidas da raiz da planta foram feitas com um paquímetro digital, marca Panambra (Figura 19).

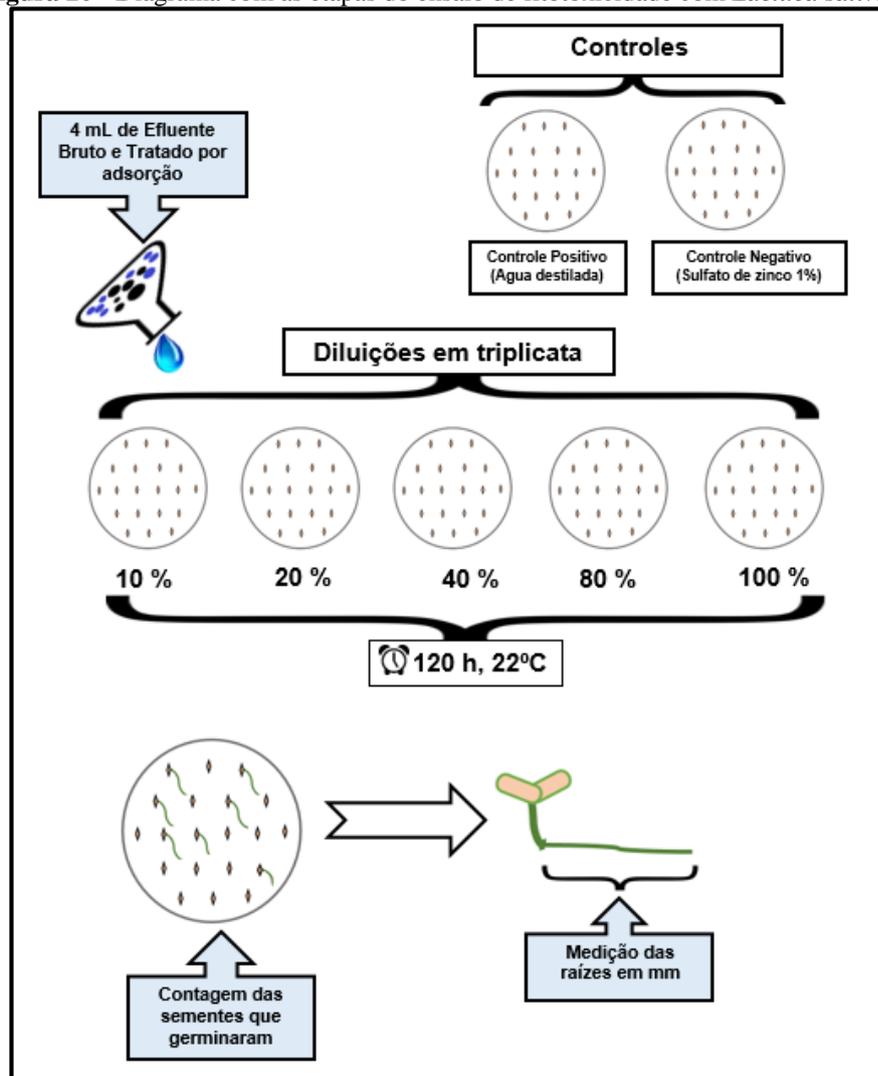
Figura 19 - Fotografia de paquímetro digital com medição do comprimento da raiz



Fonte: O Autor (2017).

Para cada uma das diluições foram determinadas o percentual de germinação, percentual de crescimento e o índice de germinação nas sementes de *Lactuca sativa L.* Para calcular esses índices, foram levados em consideração: a quantidade de sementes que germinaram nas amostras, a quantidade de sementes que germinaram no controle positivo com água destilada e o comprimento das raízes após o período de germinação das sementes. As etapas do ensaio de fitotoxicidade encontram-se na Figura 20.

Figura 20 - Diagrama com as etapas do ensaio de fitotoxicidade com *Lactuca sativa* L.



Fonte: O Autor (2017).

A partir dos dados obtidos no teste de fitotoxicidade, foram utilizadas as equações 4.5, 4.6 e 4.7 respectivamente para calcular os resultados de percentual de germinação, percentual de crescimento de radícula e percentual de índice de germinação:

$$\text{Germinação (\%)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sementes que germinaram}}{\text{n}^\circ \text{ de sementes da diluição}} \times 100 \quad (4.5)$$

$$\text{Crescimento da radícula (\%)} = \frac{\text{média comprimento da raiz na amostra}}{\text{média comprimento da raiz no controle positivo}} \times 100 \quad (4.6)$$

$$\text{Índice de germinação (\%)} = \frac{(\% \text{ germinação}) \times (\% \text{ crescimento da radícula})}{100} \quad (4.7)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Ensaio de caracterização do adsorvente

5.1.1 Análise superficial do carvão ativado (BET)

No ensaio de BET foi possível determinar no adsorvente CAPEC, a área superficial disponível, assim como os dados relacionados com a porosidade desse material como o volume, diâmetro médio e área. Nesse ensaio foi analisada apenas a amostra CAPEC. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados da análise superficial no adsorvente de estudo

Área superficial BET (m ² .g ⁻¹)	Área de microporos (m ² .g ⁻¹)	Área de superfície externa (m ² .g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (Å)
658,89	359,72	299,16	0,17	32,95

Fonte: O Autor (2017).

O diâmetro médio dos poros de 32,95 Å classifica o adsorvente CAPEC segundo a classificação da IUPAC, como sendo mesoporoso, por apresentar poros em sua superfície com diâmetro médio entre 20 a 500 Å.

A área superficial BET obtida de 658,89 m².g⁻¹ foi satisfatória, se comparada a outros trabalhos científicos, com adsorventes preparados a partir da mesma matriz carbonácea. Mangueira (2014) preparou carvões ativados com endocarpo de coco por ativação química, utilizando sulfato de alumínio em proporções de 2:1, 3:1 e 4:1, tendo encontrado áreas superficiais BET de 602, 503 e 524 m².g⁻¹ respectivamente.

5.1.2 Determinação granulométrica

Nesse ensaio foi avaliado o percentual de material passante em três peneiras com faixas granulométricas distintas. Os resultados obtidos nos adsorventes CAPPA e CAPEC, atenderam a especificação exigida pela norma ABNT NBR 11834:1991, em limites muito próximos do mínimo permitido. Esses valores encontram-se na Tabela 9 e indicam em cada faixa granulométrica avaliada, que as amostras possuem granulometria compatível com a classificação adotada para os carvões em pó pulverizados.

Tabela 9 - Resultados da determinação granulométrica

	CAPPA	CAPEC	Especificação da ABNT NBR 11834:1991
Peneira nº 100	99,65	99,21	99,0 min.
Peneira nº 200	97,34	95,83	95,0 min.
Peneira nº 325	92,22	91,39	90,0 min.

Fonte: O Autor (2017).

5.1.3 Determinação da massa específica aparente

Os resultados obtidos para esse parâmetro foram satisfatórios, com base na ABNT NBR 11834:1991 nas duas amostras analisadas. Apresentaram massa específica aparente igual a 0,45 e 0,68, respectivamente para o controle (CAPPA) e para o carvão produzido no presente trabalho (CAPEC). Esses valores podem ser vistos na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de massa específica aparente

Adsorventes	Massa específica aparente (cm ³ .g ⁻¹)	Especificação da ABNT NBR 11834:1991 (cm ³ .g ⁻¹)
CAPPA	0,45	0,20 a 0,75
CAPEC	0,68	0,20 a 0,75

Fonte: O Autor (2017).

Quando o coco foi triturado para preparação do adsorvente, ao se extrair o endocarpo, verificou-se a considerável resistência mecânica do endocarpo ao rompimento, se comparado a outras partes constituintes do coco; como o mesocarpo e o epicarpo, por exemplo. A rigidez do material precursor de origem, pode ter contribuído de alguma forma para os bons resultados obtidos nesse parâmetro avaliado.

Em estudos realizados na literatura, Mangueira (2014) obteve a massa específica aparente de 0,7659 cm³.g⁻¹ em uma amostra de carvão ativado de endocarpo de coco, ativado quimicamente com sulfato de alumínio na proporção de 2:1. No mesmo trabalho foi avaliada uma amostra de carvão ativado comercial e obteve-se a massa específica aparente de 0,7172 cm³.g⁻¹. Nesse caso, o tipo de precursor utilizado (sulfato de alumínio) no processo de ativação química, pode ter contribuído para que o carvão ativado apresentasse maior massa específica aparente.

5.1.4 Determinação da umidade

O carvão ativado é um material que adsorve facilmente umidade do meio, requerendo bastante cuidado para acondicionamento e manipulação. A umidade é uma condição indesejável para os adsorventes. O excesso de umidade compromete a capacidade adsorviva, devido ao precoce preenchimento da superfície ativa do sólido com moléculas de água, causando saturação prévia. Os resultados do teor de umidade obtidos foram satisfatórios nos dois adsorventes analisados, quando comparados aos limites permitidos pela norma de especificação NBR11834:1991.

O adsorvente CAPEC, apresentou maior teor de umidade (6,2%) em relação ao controle CAPP (5,1%). É desejável que seja mínimo o teor de umidade em uma amostra de carvão ativado, para que não ocorra interferência no desempenho do adsorvente. O adsorvente CAPP, apresentou melhor resultado para teor de umidade do que o CAPEC. Esses valores estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados do ensaio de determinação de umidade

Adsorventes	Massa da amostra úmida (g)	Massa da amostra seca (g)	Teor de Umidade (%)	Especificação da ABNT NBR11834:1991 Teor de Umidade (%)
CAPP	5,0006	4,7439	5,1	Máximo 8,0
CAPEC	5,0028	4,6913	6,2	

Fonte: O Autor (2017).

5.1.5 Determinação do número de iodo

A norma ABNT NBR 11834:1991, estabelece que o número de iodo (NI) para o carvão ativado pulverizado destinado ao tratamento de água, deve ser no mínimo de 600 mg I₂.g⁻¹. As amostras avaliadas para NI atenderam a especificação exigida por esta norma da ABNT, porém o melhor resultado encontrado nesse parâmetro, ocorreu no adsorvente CAPP, cujo NI foi 11% superior ao do endocarpo de coco avaliado neste trabalho. Na Tabela 12, constam os valores correspondentes.

Tabela 12 - Resultados do ensaio de determinação do número de iodo

Adsorventes	Número de iodo (mgI ₂ .g ⁻¹)	Especificação da ABNT NBR11834:1991 Número de iodo (mgI ₂ .g ⁻¹)
CAPPA	716,08	Mínimo 600
CAPEC	644,57	

Fonte: O Autor (2017).

Fernandes (2008) em seu estudo, obteve resultados de NI de 1200 mg I₂.g⁻¹ em uma amostra de carvão ativado de mesocarpo do coco, ativado quimicamente com cloreto de zinco. Loureiro (2012) obteve valores de NI para carvões de casca de coco entre 465,53 a 654,51 mgI₂.g⁻¹. Os processos de carbonização e ativação distintos nesses respectivos trabalhos, conferiram diferentes características e propriedades para os carvões ativados preparados a partir do mesmo tipo de matriz carbonácea. O método de preparação tem relação com a formação e quantidade dos poros na superfície do carvão ativado, podendo afetar a capacidade de retenção de moléculas como as do iodo, que foi avaliado nesse procedimento experimental. O NI é um indicativo para boa capacidade de adsorção de carvões ativados e costuma ser utilizado pelos fabricantes desse tipo de material, como registro de boa qualidade para os adsorventes.

5.1.6 Determinação dos grupos de superfície pelo método de Boehm

Os resultados experimentais encontrados nas duas amostras de carvão ativado CAPPA e CAPEC, demonstraram a presença de predominância de grupos básicos de superfície em relação aos demais grupos ácidos carboxílicos, fenólicos e lactônicos. Estes dados podem ser vistos na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados do ensaio realizado pelo método de Boehm

Adsorventes	Grupos básicos (mEq.g ⁻¹)	Grupos ácidos		
		Grupos carboxílicos (mEq.g ⁻¹)	Grupos fenólicos (mEq.g ⁻¹)	Grupos lactônicos (mEq.g ⁻¹)
CAPPA	0,19	0,08	0,12	0,04
CAPEC	0,27	0,04	0,13	0,07

Fonte: O Autor (2017).

Segundo a Figueiredo *et al.* (2009), durante a produção do carvão ativado, os grupos funcionais que contêm oxigênio em sua composição, são decompostos na temperatura compreendida entre 800 e 1.000°C, predominando o caráter básico da superfície. O carvão ativado de endocarpo de coco da presente pesquisa quando foi preparado, permaneceu na etapa de carbonização a uma temperatura de 900°C. Isso pode ter favorecido a predominância de formação de grupos básicos de superfície, conforme resultados experimentais encontrados pelo método de Boehm.

Os carvões com propriedades superficiais ácidas possuem melhor desempenho em troca de cátions. Carvões com baixo conteúdo de oxigênio apresentam propriedades superficiais básicas e comportamento de troca de ânions (BOEHM, 1994).

O carvão ativado de grau analítico CAPPa também apresentou característica similar ao do endocarpo de coco, com a predominância de grupos básicos de superfície, embora em concentração 28% menor, igual a 0,19 mEq.g⁻¹.

Guimarães (2006) em sua pesquisa, estudou a oxidação de carvões ativados de endocarpo da espécie de coco da baía do gênero *Cocos*, ativados quimicamente com soluções de HNO₃ e fisicamente com vapor d'água. Os resultados obtidos pelo autor evidenciaram que a superfície do adsorvente tratado com uma solução de HNO₃ a 0,1 mol.L⁻¹, apresentou 0,36 mEq.g⁻¹ de grupos básicos como predominância e apenas um tipo de grupo ácido sendo este o fenólico em pequena quantidade, aproximadamente 0,04 mEq.g⁻¹.

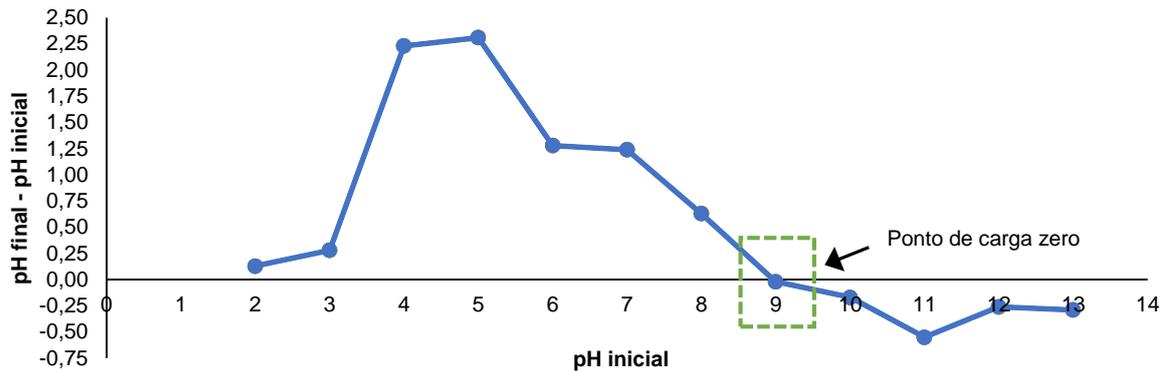
5.1.7 Ponto de carga zero (PCZ)

Os resultados de PCZ indicaram o pH alcalino para ambos os carvões testados (CAPEC - Gráfico 1 e CAPPa - Gráfico 2) como pontos de carga zero. No adsorvente CAPEC, o PCZ foi 8,03 e no adsorvente CAPPa o PCZ foi de quase 9 (8,98). Esse resultado é provavelmente resultado da predominância de grupos básicos presentes na superfície dos carvões ativados, que também foram identificados no método de Boehm.

Esses adsorventes com carga negativa na superfície devido a sua basicidade, ao entrarem em contato com os adsorvatos contendo pH abaixo do PCZ, poderão adsorver mais facilmente os ânions disponíveis, possibilitando um melhor equilíbrio do sistema adsorvente-adsorvato. Os corantes do tipo azo utilizados pelas lavanderias têxteis, são em grande maioria aniônicos em sua composição, como é o caso do DB22. De acordo com Boehm (1994), no tratamento por adsorção de um adsorvato aniônico, é recomendada a utilização de um adsorvente catiônico, para que existam melhor interação entre as cargas existentes. Desta forma, é possível que ocorra

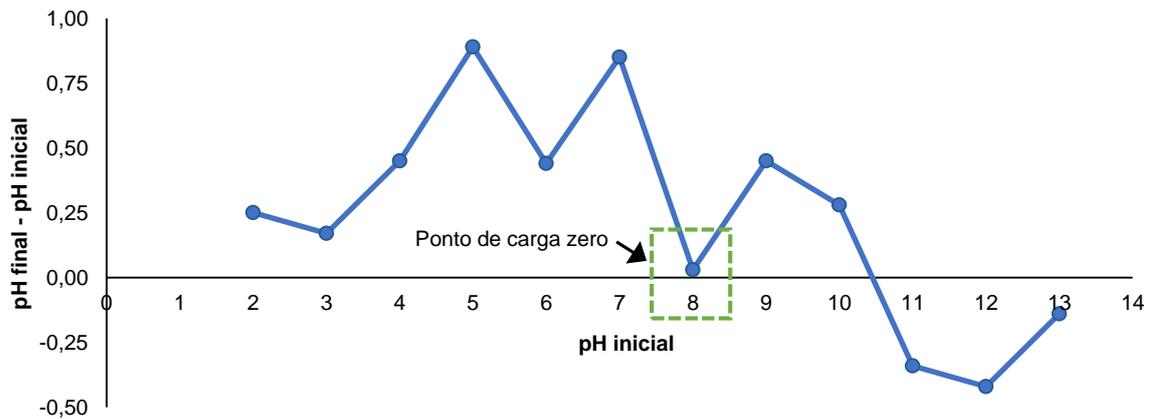
alguma repulsão entre o DB22 e adsorvente, a depender do pH do efluente têxtil. No entanto, destaca-se que, em virtude da variedade de compostos químicos utilizados pela indústria têxtil, o pH desses efluentes é considerado diversificado. Isso foi demonstrado por estudos realizados por Ferraz (2011), que identificou a variação de pH no efluente têxtil real, produzido em uma lavanderia na faixa de 6,1 a 9,6. Amorim (2013) também identificou oscilações de pH de 6,1 a 8,3, em diferentes amostras de efluente têxtil real.

Gráfico 1 - Resultados obtidos para ponto de carga zero do carvão ativado de endocarpo de coco - CAPEC



Fonte: O Autor (2017).

Gráfico 2 - Resultados obtidos para o ponto de carga zero do carvão ativado de grau analítico - CAPP



Fonte: O Autor (2017).

5.1.8 Fluorescência de raios X

A análise elementar da composição química foi determinada apenas no carvão ativado de endocarpo de coco, os resultados correspondentes podem ser vistos na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados da análise elementar para o carvão ativado de endocarpo de coco

Composição química	Teor (% em massa)
C	98,23
Na	0,01
Mg	0,02
Al	0,02
Si	0,87
P	0,05
S	0,04
K	0,46
Ca	0,06
Mn	0,01
Fe	0,23
Total	100

Fonte: O Autor (2017).

No ensaio realizado verificou-se a maior concentração elementar para o carbono (C), com um teor percentual de 98,23% em massa. Esse resultado indica que o carvão preparado a partir do endocarpo de coco é rico em fonte de carbono. O endocarpo do coco, que foi utilizado como matriz para preparação do carvão ativado desse estudo, é constituído por material vegetal lignocelulósico (hemicelulose, celulose e lignina). As estruturas químicas da hemicelulose, celulose e lignina, são formadas por cadeias enormes contendo átomos de carbono em grande quantidade, ligados a outros elementos químicos. A estrutura lignocelulósica desse material é fundamental para obtenção de uma estrutura fortemente porosa. Além da alta porosidade o teor de lignina presente nesses materiais é também responsável por conferir aos carvões ativados elevada dureza e durabilidade (RODRIGUÉZ-REINOSO, 2004).

Em relação aos outros elementos presentes, verificou-se que o elemento químico silício (Si) apresentou teor considerável, comparado aos demais microelementos, com percentual de

0,87% em massa. O elemento químico potássio (K) também apresentou expressivo teor percentual, com 0,46% em massa. As variações no teor dos minerais presentes no endocarpo, no mesocarpo ou da água de coco, estão associadas com o tipo de espécie do coco, idade do fruto e com as características químicas do solo de origem (ARAGÃO *et. al.*, 2010). É sabido através da literatura que a água de coco, assim como as demais partes constituintes do coco, são fontes de carboidratos e de sais minerais. Em diversos estudos realizados com esse tipo de material, o elemento potássio em especial, tem sido encontrado em teor considerável. Como exemplo, na água de coco foram identificados altos teores do elemento potássio por Santoso *et. al.*, (1996) de 255 mg/100 mL e também por Pue *et. al.*, (1992), que obteve 356 mg/100 mL.

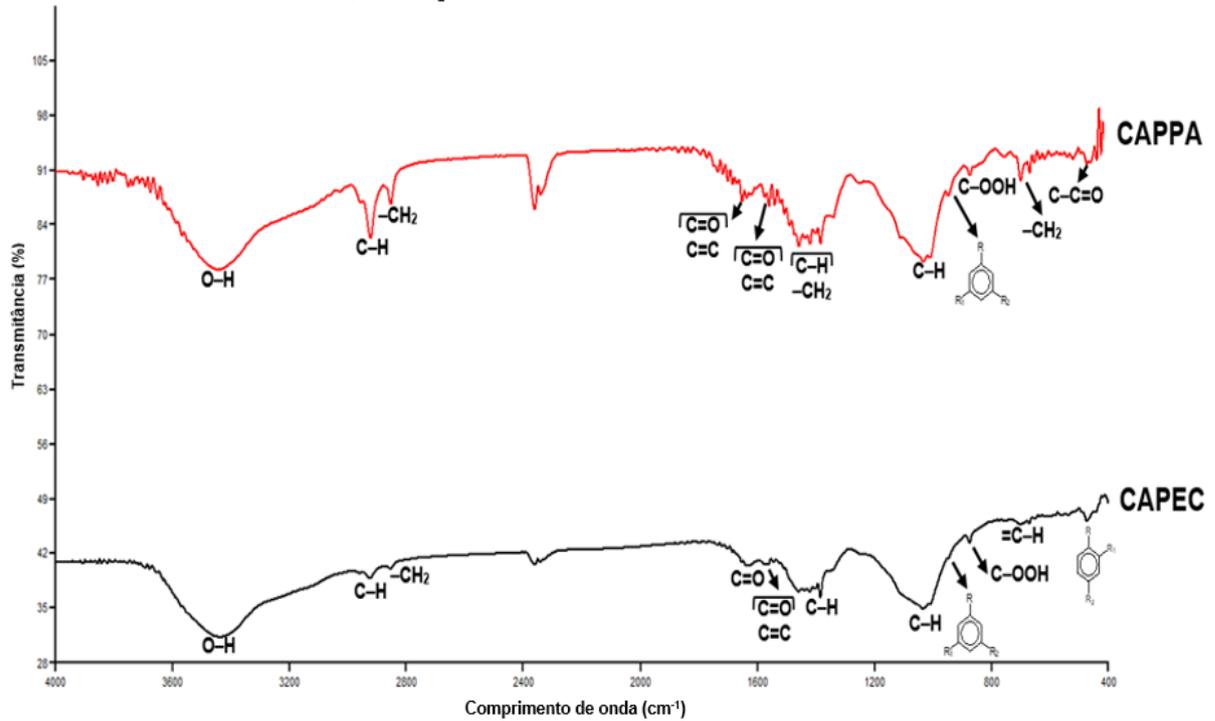
Fernandes (2011) ao caracterizar o carvão ativado produzido com endocarpo de coco, também identificou grande concentração do elemento potássio em sua amostra, com teor percentual de 0,60 em massa. Mattos *et. al.*, (2011) ao analisar a suspensão do substrato do pó da fibra do coco em água, na proporção de 1:1,5 (m/v), também identificou uma considerável quantidade do elemento potássio (71,8 mg.L⁻¹ e 63,9 mg.L⁻¹), comparado aos demais elementos químicos identificados.

Não foi possível realizar o ensaio de análise elementar no adsorvente CAPPA, pois na etapa de prensagem das pastilhas do material para posterior leitura, houve rompimento (esfarelamento) em todas as tentativas, em virtude da baixa resistência mecânica do material. Nesse propósito, foram testadas as concentrações de 10 a 50% (p/p) de ácido bórico como ligante para preparação das pastilhas. Mesmo assim as pastilhas permaneceram quebradiças, inviabilizando a medição final desse parâmetro no adsorvente CAPPA.

5.1.9 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR, correspondentes aos grupos funcionais presentes nas amostras dos adsorventes CAPPa e CAPEC, são apresentados no Gráfico 3.

Gráfico 3 - Espectros de FTIR nas amostras de adsorventes CAPPa e CAPEC



Fonte: O Autor (2017).

Os picos existentes no comprimento de onda em 2925 cm^{-1} são característicos do estiramento da ligação C-H, presentes em grupos metílicos e metilênicos, que são comuns em materiais lignocelulósicos de origem vegetal. A banda localizada na região de 3400 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de estiramento de grupos O-H (ROVANI *et al.*, 2014).

De acordo com Puziy *et al.*, (2007) a banda encontrada no comprimento de onda de 1700 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=O, indicativo de grupos carboxílicos. Em 1585 cm^{-1} observaram-se bandas características do alongamento da ligação C=C e C=O de grupos aromáticos, como o quinônico. As bandas encontradas em 1120 e 495 cm^{-1} são referentes às vibrações de deformação angular fora do plano de C-H do benzeno substituído. Os picos obtidos em 1415 cm^{-1} correspondem a vibração nas ligações C-H e CH₂ com deformação no plano.

Em 480 cm^{-1} , a banda espectral corresponde a ao grupo C-C=O com vibração de deformação no plano. De acordo com Guillarduci *et al.*, (2006), o pico em 1738 cm^{-1} representa

o estiramento de carbonila C=O, sugerindo a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou lactonas, ligados a grupos aromáticos.

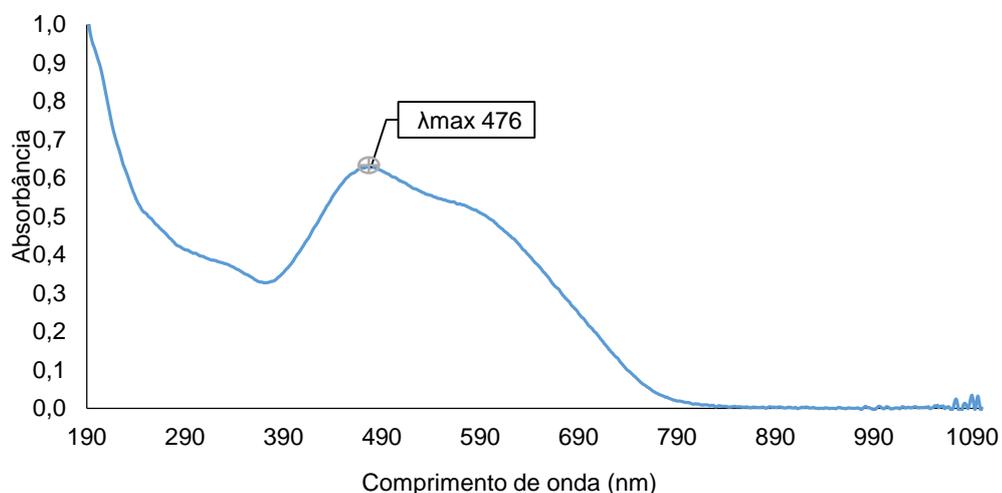
Os espectros de FTIR obtidos no ensaio, tiveram correspondência com o tipo de matéria prima de origem vegetal utilizada para produção do adsorvente e com o processo de carbonização adotado neste estudo. Isso ficou evidenciado principalmente pela existência dos picos em 2925 cm^{-1} , característicos dos materiais lignocelulósicos presentes em vegetais como o coco do presente estudo. Também foram encontradas bandas ou estiramentos que sugerem a presença de grupos básicos, fenólicos ou carboxílicos, corroborando os dados que foram obtidos no método de Boehm para os grupos de superfície presentes. Isto pode ser evidenciado por meio das vibrações de estiramento de grupos O-H em 3400 cm^{-1} , do estiramento C=O em torno de 1700 cm^{-1} para grupos carboxílicos e picos em 1585 cm^{-1} referentes aos aromáticos.

5.2 Determinação das condições experimentais nos ensaios de adsorção

5.2.1 Curva de calibração de corante DB 22 no efluente sintético

No efluente sintético que foi preparado em laboratório para essa pesquisa, foi feita a identificação do comprimento de onda correspondente ao pico máximo de absorbância do corante DB22. Foi identificado a absorção máxima de radiação (λ_{max}) de 476 nm em um espectrofotômetro UV/VIS, em varredura espectral ao longo da faixa de 190 a 1090 nm (Gráfico 4).

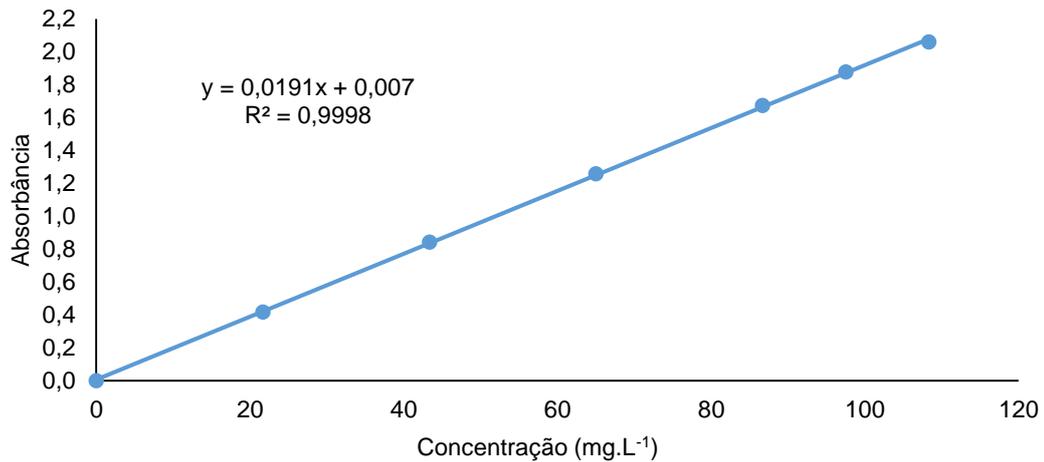
Gráfico 4 - Varredura espectral do efluente sintético de estudo, no comprimento de onda de 190 a 1090 nm



Fonte: O Autor (2017).

No comprimento de onda de 476 nm, foi construída uma curva de calibração com o corante DB22, utilizando as absorbâncias obtidas na faixa de concentração compreendida entre 0 a 108,33 mg.L⁻¹. Através desta curva de calibração com a equação da reta correspondente, quantificou-se a concentração final de DB 22 em cada ponto (Gráfico 5).

Gráfico 5 - Curva de calibração do corante Direct Black 22



Fonte: O Autor (2017).

5.2.2 Planejamento fatorial do experimento

A realização do planejamento fatorial 2⁴ com ponto central, possibilitou o estudo simultâneo das variáveis e níveis que estão relacionados com o tratamento por adsorção nas condições avaliadas. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, contendo as combinações das variáveis com os diferentes níveis.

A partir do modelo idealizado na matriz de planejamento fatorial (Tabela 6) foram realizados os ensaios de DQO e de cor verdadeira de acordo com as respectivas combinações de variáveis e níveis. No experimento foi avaliada a eficiência de remoção no efluente sintético contendo uma DQO inicial de 1200 mgO₂.L⁻¹ e cor verdadeira de 2615 Unidades Hazen (UH).

A partir dos resultados obtidos foram identificadas as condições experimentais mais favoráveis, dentre as testadas. Os resultados do planejamento fatorial foram interpretados com o auxílio do software Minitab[®] - Versão 17. A Tabela 15 traz a matriz de planejamento fatorial 2⁴ com ponto central e as respostas obtidas no adsorvente CAPEC.

Tabela 15 - Matriz de planejamento fatorial 2⁴ com ponto central do adsorvente CAPEC

Variáveis analisadas					Respostas			
Ordem dos ensaios	Quantidade de adsorvente (g)	Temperatura (°C)	Rotação (RPM)	Tempo (minutos)	DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	Cor verdadeira (UH)	Remoção de Cor verdadeira (%)
1	1(-1)	20(-1)	100(-1)	60(-1)	551,29	54,06	76	97,09
2	3(+1)	20(-1)	100(-1)	60(-1)	554,77	53,77	65	97,51
3	1(-1)	30(+1)	100(-1)	60(-1)	506,38	57,80	80	96,94
4	3(+1)	30(+1)	100(-1)	60(-1)	476,64	60,28	39	98,51
5	1(-1)	20(-1)	300(+1)	60(-1)	533,58	55,54	88	96,63
6	3(+1)	20(-1)	300(+1)	60(-1)	574,62	52,12	55	97,90
7	1(-1)	30(+1)	300(+1)	60(-1)	591,95	50,67	71	97,28
8	3(+1)	30(+1)	300(+1)	60(-1)	436,14	63,66	34	98,70
9	1(-1)	20(-1)	100(-1)	120(+1)	498,36	58,47	44	98,32
10	3(+1)	20(-1)	100(-1)	120(+1)	454,19	62,15	49	98,13
11	1(-1)	30(+1)	100(-1)	120(+1)	522,37	56,47	51	98,05
12	3(+1)	30(+1)	100(-1)	120(+1)	464,83	61,26	41	98,43
13	1(-1)	20(-1)	300(+1)	120(+1)	544,08	54,66	47	98,20
14	3(+1)	20(-1)	300(+1)	120(+1)	459,58	61,70	70	97,32
15	1(-1)	30(+1)	300(+1)	120(+1)	476,80	60,27	61	97,67
16	3(+1)	30(+1)	300(+1)	120(+1)	512,05	57,33	50	98,09
17	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)	439,26	63,40	38	98,55
18	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)	441,13	63,24	39	98,51
19	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)	435,51	63,71	36	98,62
20	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)	437,33	63,56	35	98,66

Fonte: O Autor (2017).

Com as respostas obtidas na matriz de planejamento fatorial da Tabela 15 foram analisados os efeitos de cada variável em diferentes níveis, bem como as interações existentes entre as mesmas. Estas análises dos efeitos encontram-se apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 - Análise do efeito, desvio padrão e significância estatística (p-valor) para as variáveis analisadas no adsorvente CAPEC

	DQO			Cor verdadeira		
	Efeito	Erro padrão	p-valor	Efeito	Erro padrão	p-valor
Valor médio após adsorção	495,543	±0,542452	0,000000003	53,45	±0,408248	0,000000982
MA - Quantidade de adsorvente (g)	-36,4988	±1,21296	0,000080622	-14,375	±0,912871	0,000556680
TP - Temperatura (°C)	-22,9138	±1,21296	0,000323861	-8,375	±0,912871	0,002738257
AG - Rotação (RPM)	12,4963	±1,21296	0,001950445	3,875	±0,912871	0,023948088
TE - Tempo (minutos)	-36,6388	±1,21296	0,000079704	-11,875	±0,912871	0,000980923
Interação MA:TP	-15,4613	±1,21296	0,001041686	-10,375	±0,912871	0,001461373
Interação MA:AG	-4,50625	±1,21296	0,033922100	-0,125	±0,912871	0,899758641
Interação MA:TE	-1,24125	±1,21296	0,381470344	16,125	±0,912871	0,000395559
Interação TP:AG	-0,81625	±1,21296	0,549184358	-2,625	±0,912871	0,063760686
Interação TP:TE	27,8738	±1,21296	0,000180498	6,625	±0,912871	0,005397906
Interação AG:TE	0,69375	±1,21296	0,607404151	6,875	±0,912871	0,004852665
Interação MA:TP:TE	42,0563	±1,21296	0,000052750	-1,875	±0,912871	0,132260192
Interação MA:AG:TE	17,6213	±1,21296	0,000707199	4,375	±0,912871	0,017280779
Interação TP:AG:TE	-11,5488	±1,21296	0,002457097	1,375	±0,912871	0,229092087
Interação MA:TP:AG:TE	37,0938	±1,21296	0,000076814	-5,625	±0,912871	0,008602276

Fonte: O Autor (2017).

De acordo com a análise do p-valor do adsorvente CAPEC (Tabela 16) é possível afirmar que as variáveis principais de quantidade de adsorvente (g), temperatura (°C), velocidade de agitação (RPM) e o tempo de contato (minutos), individualmente influenciaram o desempenho de remoção de DQO. Nesse caso, os seus respectivos p-valor foram menores que 0,05 (com intervalo de confiança de 95%), o que não aconteceu com as interações entre mais de uma variável em algumas combinações, pois apresentaram p-valor maiores que 0,05, ocasionando uma não significância para seus efeitos.

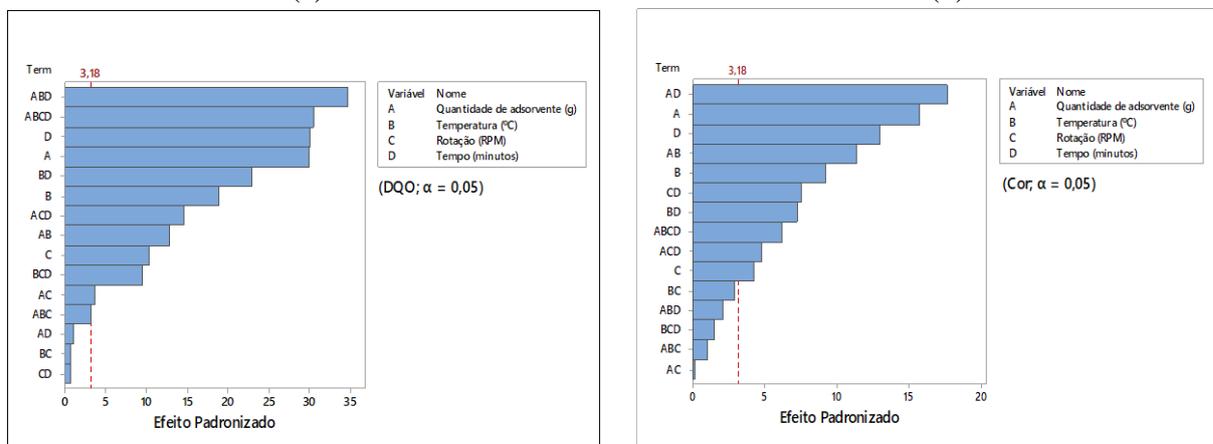
No parâmetro DQO, as interações que não foram significativas foram: quantidade de adsorvente (g) x tempo de contato (minutos) com p-valor de 0,381470344, temperatura (°C) x velocidade de agitação (RPM) com p-valor de 0,549184358, velocidade de agitação (RPM) x tempo de contato (minutos) com p-valor de 0,607404151. Para as interações com mais de duas variáveis todos os efeitos foram significativos, com p-valor obtidos menores que 0,05. Também fica evidenciado a partir da análise de efeitos, que é importante a interação entre as quatro variáveis entre si ao mesmo tempo. A interação entre as quatro variáveis no parâmetro DQO obtiveram o p-valor de 0,000076814, ficando abaixo de 0,05, sugerindo que todas as variáveis foram importantes, interagindo ao mesmo tempo durante o processo de adsorção com CAPEC para que ocorresse a remoção mais eficiente de DQO.

No parâmetro cor verdadeira, as interações que não foram significativas foram: quantidade de adsorvente (g) x velocidade de agitação (RPM) com p-valor de 0,899758641,

temperatura (°C) x velocidade de agitação (RPM) com p-valor de 0,063760686, quantidade de adsorvente (g) x Temperatura (°C) x tempo de contato (minutos) com p-valor de 0,132260192, temperatura (°C) x velocidade de agitação (RPM) x tempo de contato (minutos) com p-valor de 0,229092087. Todas as variáveis individualmente apresentaram bons resultados de p-valor para esse parâmetro e a interação existente entre as 4 variáveis ao mesmo tempo, também se mostraram significativas apresentando p-valor abaixo de 0,05. Isso mostra que as quatro variáveis foram importantes no estudo de adsorção e que, quando combinadas ao mesmo tempo ocorreu efeito significativo, indicando remoção de cor verdadeira.

O Gráfico 6 de Pareto mostrou os efeitos padronizados das variáveis DQO e cor verdadeira. A linha vertical no gráfico está relacionada com o nível de confiança de 95%. Cada barra, representava os efeitos principais ou efeitos de interação entre as variáveis. Valores superiores aos indicados na linha pontilhada, mostravam influência significativa na adsorção, pois ultrapassavam o nível de confiança estabelecido.

Gráfico 6 - Gráfico de Pareto do adsorvente CAPEC com a influência das variáveis: Quantidade de adsorvente (g), Temperatura (°C), Rotação (RPM) e Tempo (minutos) na remoção de DQO (a) e cor verdadeira (b)



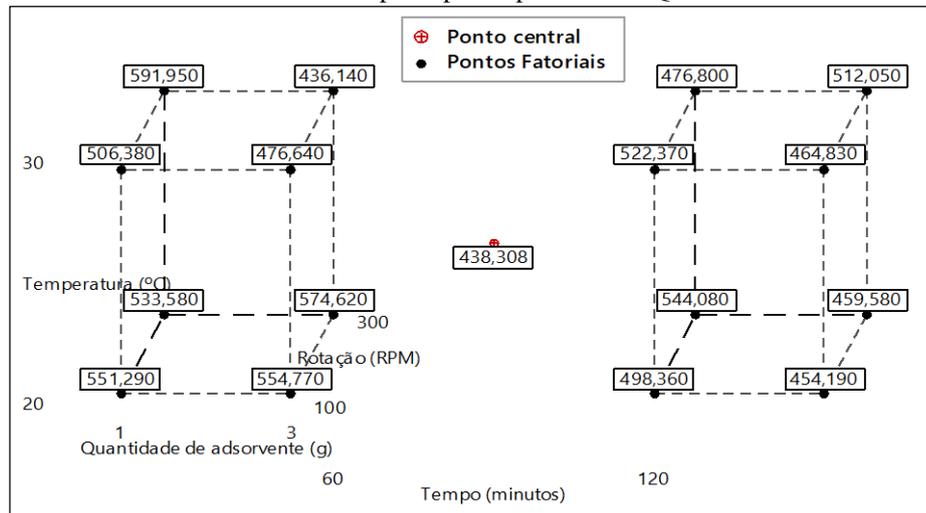
Fonte: O Autor (2017).

No Gráfico 6, observou-se que a influência significativa na remoção de DQO e cor verdadeira no efluente sintético ocorreu quando as variáveis atuaram de forma individual, ou mesmo durante a combinação das três ou quatro variáveis existentes, com nível de confiança de 95%. Isso mostrou que todas essas variáveis foram importantes individualmente no processo de adsorção e que, quando combinadas todas as variáveis os efeitos obtidos também favoreceram os melhores resultados.

Com as respostas obtidas na matriz de planejamento fatorial da Tabela 5.9, também foram feitas as análises dos resultados obtidos para DQO e cor verdadeira, a partir de um gráfico

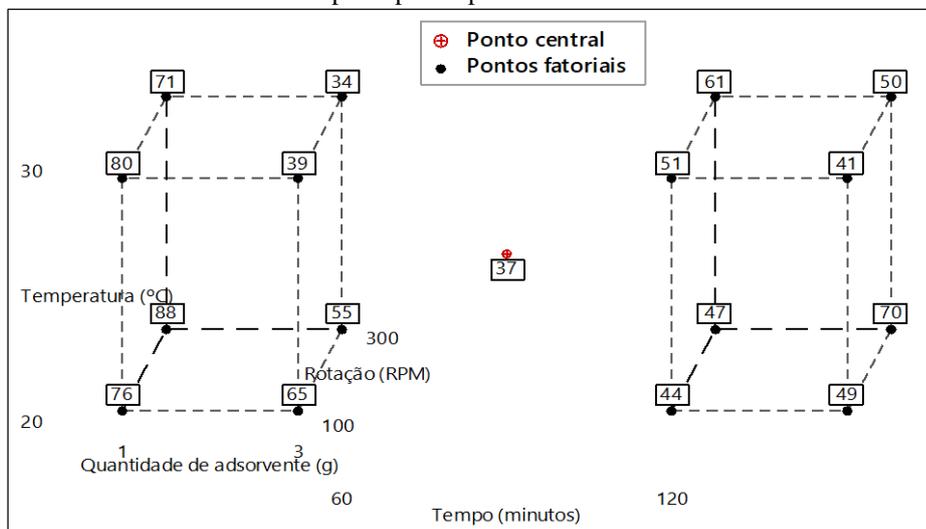
de cubo, contendo os pontos fatoriais e o ponto central. As respostas encontradas para o adsorvente CAPEC encontram-se nos Gráficos 7 e 8.

Gráfico 7 - Gráfico de cubo de resposta para o parâmetro DQO no adsorvente CAPEC



Fonte: O Autor (2017).

Gráfico 8 - Gráfico de cubo de resposta para o parâmetro cor verdadeira no adsorvente CAPEC



Fonte: O Autor (2017).

Analisando o Gráfico 7, verificou-se que o melhor resultado obtido de DQO (436,14 mgO₂.L⁻¹), com eficiência de remoção igual a 63,67%, ocorreu na combinação correspondente a quantidade de adsorvente (3,0 g), temperatura (30°C), velocidade de agitação (300 RPM) e tempo de contato (60 minutos). O ponto central contendo a combinação: quantidade de adsorvente (2,0 g), temperatura (25°C), velocidade de agitação (200 RPM) e tempo de contato (90 minutos), também apresentou bom resultado de DQO (438,30 mgO₂.L⁻¹), com eficiência média de remoção de DQO (63,47%). Este resultado encontrado no ponto central foi bastante

considerável, se comparado aos outros resultados obtidos nas combinações dos diversos níveis e variáveis.

Para o parâmetro de cor verdadeira visto no Gráfico 8, o melhor resultado encontrado no adsorvente CAPEC foi de 34 UH (98,7% de eficiência de remoção), ocorrendo na mesma combinação de fatores e níveis onde existiu melhor resultado na DQO. O ponto central também resultou em boa eficiência média de remoção (98,58%), com 37 UH, se comparado a melhor condição experimental testada. Com estes resultados, foi notado que no ponto central houveram bons resultados de remoção de DQO (63,47%), assim como de cor verdadeira (98,58%), mesmo tendo sido utilizados quantidades menores de adsorvente de 2,00 gramas, ao invés de 3,0 gramas da combinação de nível superior (+1).

Também se observou nos Gráficos 7 e 8 que os níveis inferiores das variáveis testados, representados pela menor quantidade de adsorvente (1 g)(-1), menor velocidade de agitação (100 RPM)(-1), tempo de contato (60 minutos)(-1) e temperatura (20°C)(-1), não proporcionaram bons resultados comparados aos demais, com eficiência de remoção de 54% e 97%, respectivamente para DQO e cor verdadeira.

O mesmo estudo de planejamento fatorial foi realizado no adsorvente de grau analítico, utilizado como controle no experimento. A Tabela 17 mostra a matriz de planejamento fatorial 2^4 com ponto central e as respostas obtidas no adsorvente CAPP.

Tabela 17 - Matriz de planejamento fatorial 2^4 com ponto central do adsorvente CAPP

Ordem dos ensaios	Variáveis analisadas				Respostas			
	Quantidade de adsorvente (g)	Temperatura (°C)	Rotação (RPM)	Tempo (minutos)	DQO $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$	Remoção de DQO (%)	Cor verdadeira (UH)	Remoção de Cor verdadeira (%)
1	1(-1)	20(-1)	100(-1)	60(-1)	536,41	55,30	53	97,97
2	3(+1)	20(-1)	100(-1)	60(-1)	462,85	61,43	37	98,59
3	1(-1)	30(+1)	100(-1)	60(-1)	491,63	59,03	58	97,78
4	3(+1)	30(+1)	100(-1)	60(-1)	453,48	62,21	32	98,78
5	1(-1)	20(-1)	300(+1)	60(-1)	517,52	56,87	59	97,74
6	3(+1)	20(-1)	300(+1)	60(-1)	541,24	54,90	35	98,66
7	1(-1)	30(+1)	300(+1)	60(-1)	562,58	53,12	59	97,74
8	3(+1)	30(+1)	300(+1)	60(-1)	397,47	66,88	44	98,32
9	1(-1)	20(-1)	100(-1)	120(+1)	471,16	60,74	38	98,55
10	3(+1)	20(-1)	100(-1)	120(+1)	425,02	64,58	41	98,43
11	1(-1)	30(+1)	100(-1)	120(+1)	493,23	58,90	49	98,13
12	3(+1)	30(+1)	100(-1)	120(+1)	432,55	63,95	28	98,93
13	1(-1)	20(-1)	300(+1)	120(+1)	536,00	55,33	38	98,55
14	3(+1)	20(-1)	300(+1)	120(+1)	433,37	63,89	30	98,85
15	1(-1)	30(+1)	300(+1)	120(+1)	450,43	62,46	50	98,09
16	3(+1)	30(+1)	300(+1)	120(+1)	497,33	58,56	42	98,39
17	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)	429,13	64,24	18	99,31
18	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)	399,23	66,73	26	99,01
19	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)	425,80	64,52	22	99,16
20	2(0)	25(0)	200(0)	90(0)	421,26	64,90	21	99,20

Fonte: O Autor (2017).

A partir dos dados obtidos da matriz de planejamento fatorial do adsorvente CAPP, também foram analisados os efeitos de cada uma das variáveis e as interações existentes entre as mesmas. Esta análise encontra-se na Tabela 18.

Tabela 18 - Análise do efeito, desvio padrão e significância estatística (p-valor) para as variáveis analisadas no adsorvente CAPPa

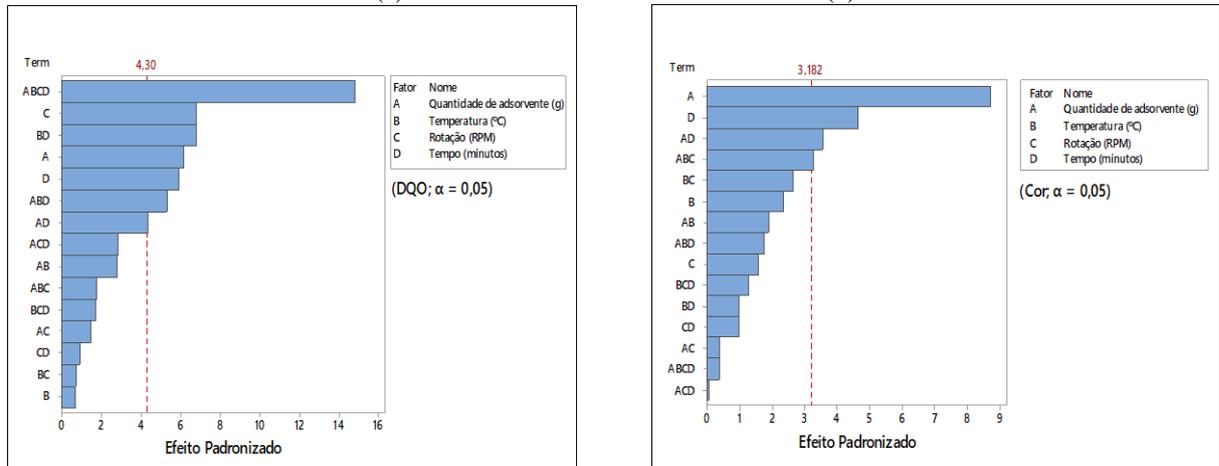
	DQO			Cor		
	Efeito	Erro padrão	p-valor	Efeito	Erro padrão	p-valor
Valor médio após adsorção	468,9	±3,013119	0,000000585	39,000	±0,738805342	0,000014973
MA - Quantidade de adsorvente (g)	-51,9938	±6,73754	0,004523470	-14,375	±1,652018967	0,003194620
TP - Temperatura (°C)	-18,0713	±6,73754	0,074910390	3,875	±1,652018967	0,100706210
AG - Rotação (RPM)	21,1638	±6,73754	0,051616781	2,625	±1,652018967	0,210281511
TE - Tempo (minutos)	-28,0488	±6,73754	0,025214564	-7,625	±1,652018967	0,019137072
Interação MA:TP	-2,34125	±6,73754	0,751171222	-3,125	±1,652018967	0,154905864
Interação MA:AG	2,71375	±6,73754	0,714094199	0,625	±1,652018967	0,730373725
Interação MA:TE	11,3563	±6,73754	0,190475484	5,875	±1,652018967	0,037921198
Interação TP:AG	-12,0088	±6,73754	0,172707144	4,375	±1,652018967	0,077107568
Interação TP:TE	20,0688	±6,73754	0,058660509	1,625	±1,652018967	0,397820458
Interação AG:TE	2,62875	±6,73754	0,722467669	-1,625	±1,652018967	0,397820458
Interação MA:TP:TE	36,0888	±6,73754	0,012731595	-2,875	±1,652018967	0,180182254
Interação MA:AG:TE	10,0588	±6,73754	0,232285094	-0,125	±1,652018967	0,944448916
Interação TP:AG:TE	-0,79375	±6,73754	0,913663208	2,125	±1,652018967	0,288618114
Interação MA:TP:AG:TE	48,5013	±6,73754	0,005525088	0,625	±1,652018967	0,730373725

Fonte: O Autor (2017).

De acordo com a análise do p-valor em DQO e cor na Tabela 18 foi identificado que apenas em duas variáveis principais, os efeitos foram significativos individualmente: quantidade de adsorvente (g) e tempo de contato (minutos). No adsorvente CAPEC analisado anteriormente, os comportamentos dos efeitos significativos foram diferentes, pois todas as variáveis individuais tiveram p-valores menores que 0,05. Outra diferença observada no adsorvente CAPPa em relação ao CAPEC, foi o resultado das interações existentes entre todas as quatro variáveis. No caso do parâmetro cor verdadeira para o adsorvente CAPPa, este apresentou o p-valor de 0,730373725, fora do intervalo de confiança de 95%, demonstrando que nesse tipo de adsorvente, o comportamento resultante do efeito de todas as variáveis interagindo entre si não demonstraram efeito significativo na remoção de cor. No parâmetro DQO, a interação entre todas as variáveis no adsorvente CAPPa demonstrou efeito significativo com p-valor 0,005525088, evidenciando que a interação entre quatro variáveis foram importantes para melhor remoção de DQO do que cor verdadeira, que apresentou p-valor de 0,730373725.

O gráfico de Pareto contendo os efeitos padronizados das variáveis DQO e cor verdadeira para o adsorvente CAPPa encontram-se no Gráfico 9.

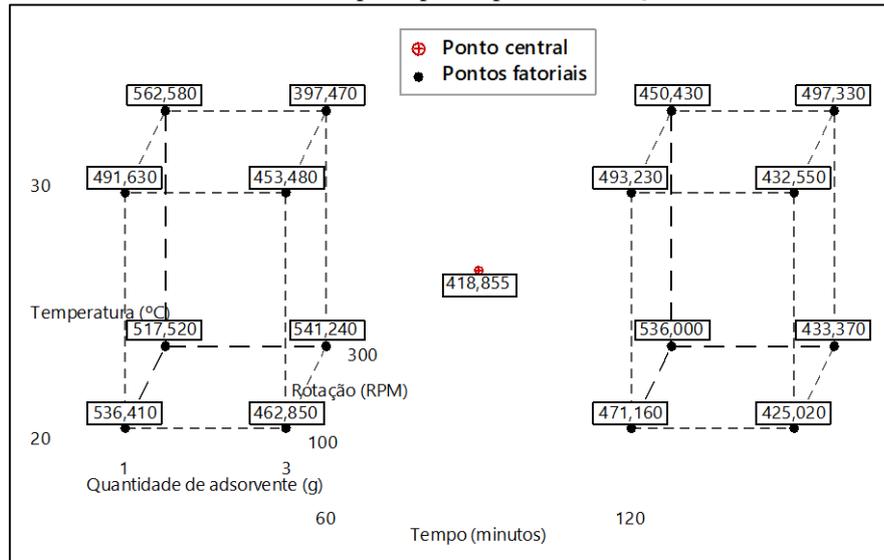
Gráfico 9 - Gráfico de Pareto do adsorvente CAPPa com a influência das variáveis Quantidade de adsorvente (g), Temperatura (°C), Rotação (RPM) e Tempo (minutos) na remoção de DQO (a) e de Cor (b)



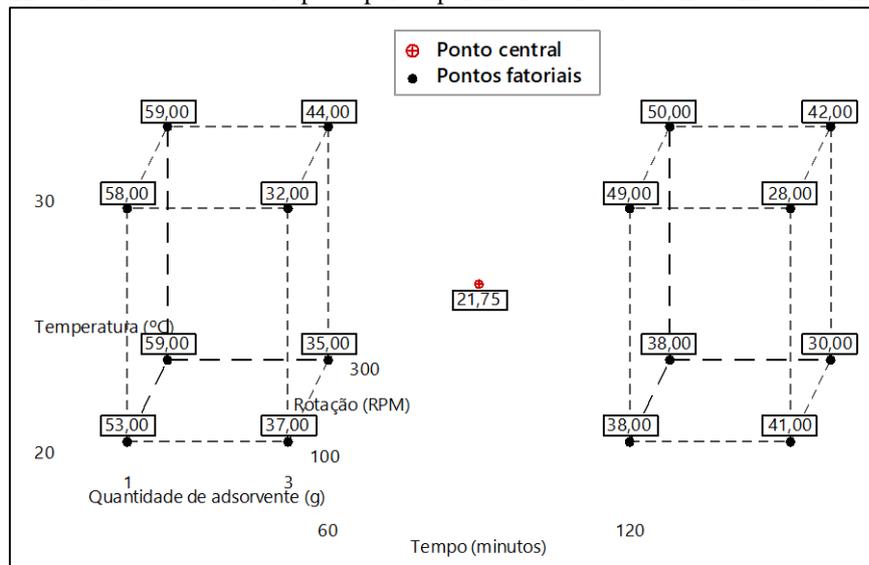
Fonte: O Autor (2017).

No Gráfico 9, observou-se que a influência significativa na remoção de DQO ocorreu individualmente apenas para as variáveis: Quantidade de adsorvente (g), Rotação (RPM) e Tempo (minutos). Para o parâmetro cor verdadeira, apenas as duas variáveis: quantidade de adsorvente (g) e tempo de contato (minutos) tiveram influência significativa, alcançando o nível de confiança de 95%. A combinação das quatro variáveis ao mesmo tempo, tiveram efeito padronizado significativo apenas no parâmetro DQO. A significância dos efeitos das variáveis interagindo todas ao mesmo tempo com o adsorvente CAPPa, mostraram-se diferentes do comportamento observado no adsorvente CAPEC.

Com as respostas obtidas na matriz de planejamento fatorial da Tabela 17, também foram feitas as análises dos resultados de DQO e de cor verdadeira para o adsorvente CAPPa a partir de um gráfico de cubo, contendo os pontos fatoriais e o ponto central. Os resultados encontram-se nos Gráficos 10 e 11.

Gráfico 10 - Gráfico de cubo de resposta para o parâmetro DQO com adsorvente CAPPA

Fonte: O Autor (2017).

Gráfico 11 - Gráfico de cubo de resposta para o parâmetro cor verdadeira com adsorvente CAPPA

Fonte: O Autor (2017).

Tomando como base o gráfico de cubo de resposta do Gráfico 10, verificou-se que o melhor resultado de DQO ($397,47 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, com eficiência de remoção igual a 66,88%), ocorreu na combinação correspondente a quantidade de adsorvente (3,0 g), temperatura (30°C), velocidade de agitação (300 RPM) e tempo de contato (60 minutos). O ponto central contendo a combinação: quantidade de adsorvente (2,0 g), temperatura (25°C), velocidade de agitação (200 RPM) e tempo de contato (90 minutos), também apresentou boa eficiência média de remoção de DQO (65,09%), obtendo o segundo melhor resultado de DQO ($418,85 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).

Nos resultados de cor verdadeira do Gráfico 11, observou-se que o melhor resultado foi de 21,75 UH (99,17% de eficiência de remoção) e ocorreu na combinação de fatores do ponto

central constituído pela configuração: quantidade de adsorvente (2,0 g), temperatura (25°C), velocidade de agitação (200 RPM) e tempo de contato (90 minutos). A eficiência de remoção de cor no ponto central foi bastante considerável, mesmo com quantidade menor de adsorvente de 2,00 gramas ao invés de 3,0 gramas usada na configuração de nível (+1).

Em resumo, as melhores condições experimentais encontradas no adsorvente CAPEC no parâmetro DQO (436,14 mgO₂.L⁻¹, com eficiência de remoção igual a 63,67%) ocorreram na configuração correspondente a quantidade de adsorvente (3,0 g), temperatura (30°C), velocidade de agitação (300 RPM) e tempo de contato (60 minutos). No parâmetro de cor verdadeira, o melhor resultado encontrado foi de 34 UH (98,7% de eficiência de remoção) e ocorreu na mesma combinação de fatores e níveis onde se obteve o melhor resultado na DQO.

No adsorvente CAPP, as melhores condições experimentais encontradas para o parâmetro DQO (397,47 mgO₂.L⁻¹, com eficiência de remoção de 66,88%) ocorreram na configuração de quantidade de adsorvente (3,0 g), temperatura (30°C), velocidade de agitação (300 RPM) e tempo de contato (60 minutos). Já no parâmetro de cor verdadeira, o melhor resultado encontrado foi de 21,75 UH (99,17% de eficiência de remoção) e ocorreu no ponto central contendo a configuração: quantidade de adsorvente (2,0 g), temperatura (25°C), velocidade de agitação (200 RPM) e tempo de contato (90 minutos).

Os resultados obtidos no planejamento fatorial, serviram como base de referência para escolha das condições experimentais dessa pesquisa. Em relação as respostas obtidas nos ensaios de DQO e cor verdadeira, ocorreram particularidades. A configuração fatorial com os níveis superiores (+1) não teve a melhor eficiência de remoção em todas as combinações possíveis, bem como a configuração com os níveis inferiores (-1), também apresentaram baixa eficiência de remoção, quando combinados entre si ou com os níveis superiores (+1). Nos ensaios de DQO e cor verdadeira, a configuração do ponto central (0) obteve resultados bons, comparáveis aos que foram obtidos na combinação do nível superior (+1), que utilizava uma quantidade maior de adsorvente. Para a continuidade dos experimentos dessa pesquisa optou-se pela configuração do ponto central pois o desempenho foi muito próximo ou igual as melhores configurações para remoção de DQO e cor verdadeira, mesmo utilizando uma menor quantidade de adsorvente.

5.2.3 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente de forma experimental através das suas isotermas. Os ensaios de adsorção foram realizados seguindo os parâmetros experimentais do

planejamento fatorial para o ponto central (25°C, 200 RPM, 90 minutos e 25°C) e uma massa de adsorvente variável (0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,40; 1,0; 2,0 e 4,0 g). O pH do meio foi ajustado para cada carvão ativado de acordo com o ponto de carga zero, sendo 9,00 para CAPEC e 8,00 para CAPPa.

Foi utilizado como adsorvato neste ensaio o efluente sintético, com a concentração inicial do corante DB 22 de 32,5 mg.L⁻¹. As isotermas de adsorção foram construídas com os dados experimentais obtidos, sendo empregados os modelos de Langmuir e Freundlich para representar os dados experimentais no equilíbrio. Os resultados obtidos nos adsorventes CAPEC e CAPPa encontram-se nas Tabelas 19 e 20.

Tabela 19 - Dados da isoterma de adsorção sobre o carvão CAPEC e resultados ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich

Massa de adsorvente (g)	Ce (mg.L ⁻¹)	Qe (mg.g ⁻¹)	1/Ce	1/Qe	lnQe	lnCe
0,01	29,65000	28,5000	0,03373	0,03509	3,349904087	3,389462
0,02	27,09000	27,0500	0,03691	0,03697	3,297687005	3,299165
0,04	22,34000	25,4000	0,04476	0,03937	3,234749174	3,106379
0,10	12,62000	19,8800	0,07924	0,05030	2,989714201	2,535283
0,20	9,60000	11,4500	0,10417	0,08734	2,43798973	2,261763
0,40	5,53000	6,7425	0,18083	0,14831	1,908430776	1,710188
1,00	3,56000	2,8940	0,28090	0,34554	1,062639628	1,269761
2,00	1,65000	1,5425	0,60606	0,64830	0,433404477	0,500775
4,00	0,66000	0,7960	1,51515	1,25628	-0,22815609	-0,41552

Fonte: O Autor (2017).

Tabela 20 - Dados da isoterma de adsorção sobre o carvão CAPPa e resultados ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich

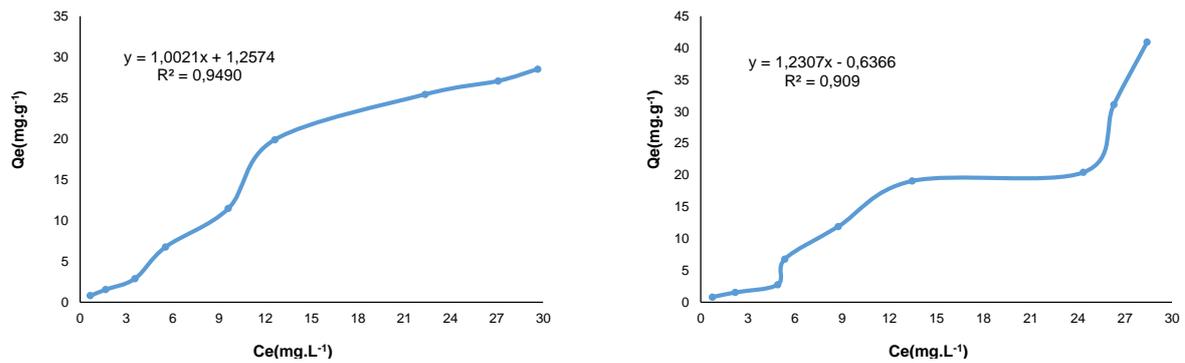
Massa de adsorvente (g)	Ce (mg.L ⁻¹)	Qe (mg.g ⁻¹)	1/Ce	1/Qe	lnQe	lnCe
0,01	28,41000	40,9000	0,03520	0,02445	3,711130063	3,346741
0,02	26,29000	31,0500	0,03804	0,03221	3,435598808	3,269189
0,04	24,34000	20,4000	0,04108	0,04902	3,015534901	3,192121
0,10	13,45000	19,0500	0,07435	0,05249	2,947067102	2,598979
0,20	8,75000	11,8750	0,11429	0,08421	2,47443535	2,169054
0,40	5,36000	6,7850	0,18657	0,14738	1,914714293	1,678964
1,00	4,91000	2,7590	0,20367	0,36245	1,014868295	1,591274
2,00	2,19000	1,5155	0,45662	0,65985	0,415745418	0,783902
4,00	0,75000	0,7938	1,33333	1,25984	-0,23098673	-0,28768

Fonte: O Autor (2017).

O gráfico da isoterma correspondente a esses dados foi gerado a partir da quantidade de adsorvente utilizada (Qe em mg.g⁻¹), em função da concentração de adsorvato (Ce em mg.L⁻¹)

na solução em equilíbrio. Com os dados das Tabelas 19 e 20 foi possível gerar as isotermas de adsorção para os adsorventes CAPEC e CAPP. Os gráficos das isotermas são apresentados no Gráfico 12.

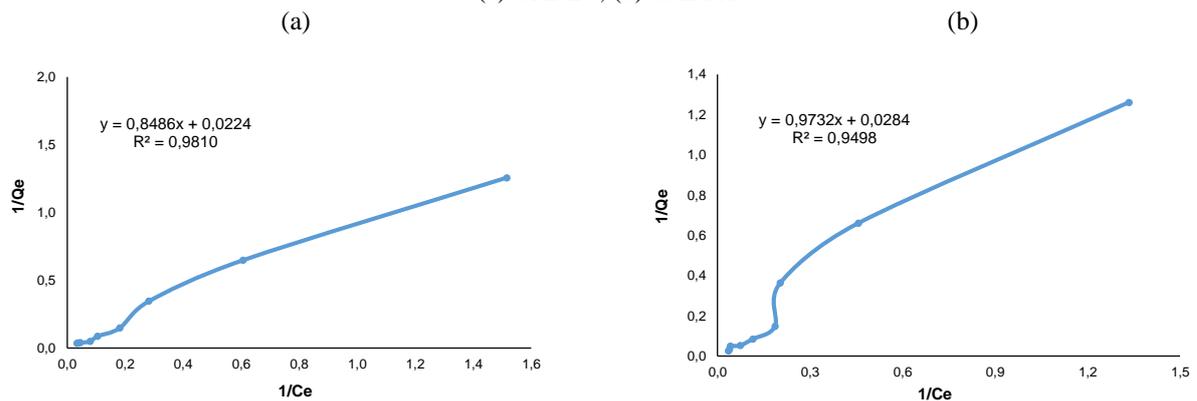
Gráfico 12 - Isotermas de adsorção para os carvões ativados (a) CAPEC, (b) CAPP



Fonte: O Autor (2017).

Os pontos experimentais da isoterma de adsorção dos dois adsorventes CAPEC e CAPP foram interpretadas segundo a forma linearizada dos modelos propostos por Langmuir e Freundlich. O Gráfico 13 mostra o gráfico de $1/Q_e$ versus $1/C_e$, de acordo com a equação que representa o modelo da isoterma de Langmuir na forma linearizada.

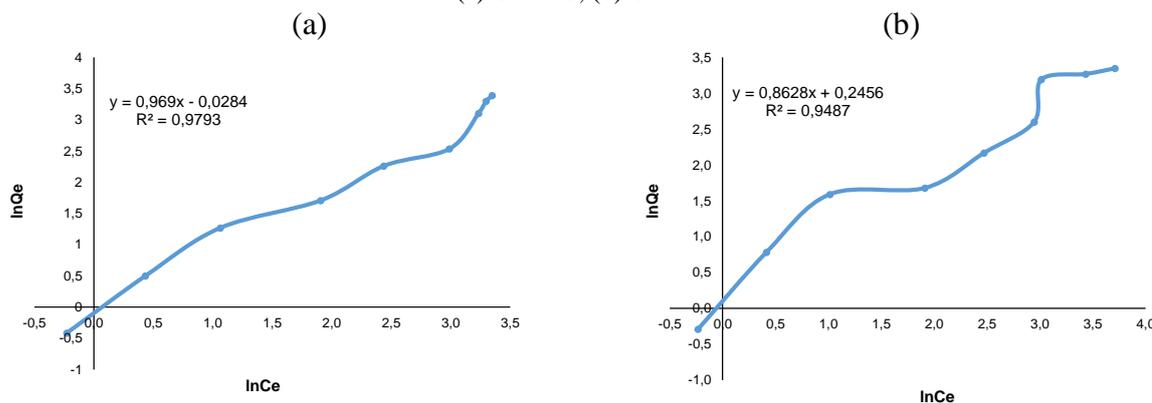
Gráfico 13 - Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo da isoterma de Langmuir. (a) CAPEC, (b) CAPP



Fonte: O Autor (2017).

O Gráfico 14 mostra o gráfico $\ln Q_e$ versus $\ln C_e$, segundo a equação que representa o modelo da isoterma de Freundlich na forma linearizada.

Gráfico 14 - Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo da isoterma de Freundlich. (a) CAPEC, (b) CAPP



Fonte: O Autor (2017).

A partir dos dados obtidos nas Tabelas 19 e 20, juntamente com as informações contidas nas Gráficos 13 e 14, foram calculados os parâmetros das isotermas de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. Estes valores são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich nos adsorventes CAPEC e CAPP

Adsorventes	Langmuir				Freundlich		
	KL (L.mg ⁻¹)	Qm (mg.g ⁻¹)	R _L	R ²	KF (mg.g ⁻¹)	1/n	R ²
CAPEC	44,64286	0,026396	0,000688756	0,9810	1,190625	0,9690	0,9793
CAPP	35,21127	0,029182	0,000873	0,9498	1,017375	0,8628	0,9487

Fonte: O Autor (2017).

De acordo com a Tabela 21 ambos os modelos aplicados, Langmuir e Freundlich, representaram melhor os dados experimentais do adsorvente CAPEC do que do adsorvente CAPP, sendo indicado pelo valor do coeficiente de correlação (R^2) mais próximo de 1 para os dados do CAPEC. Além disso, o modelo de Isoterma de Langmuir apresentou ajuste sensivelmente melhor (R^2 de 0,9810 para CAPEC e 0,9498 para CAPP) do que no modelo de Freundlich (R^2 de 0,9793 para CAPEC e 0,9487 para CAPP), para ambos os carvões testados.

Para o modelo da isoterma de Freundlich, o parâmetro $1/n$ forneceu informações sobre o comportamento de adsorção como favorável ou não para a isoterma correspondente a esse modelo. Este parâmetro indicou se a adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável (valores acima de 1). O parâmetro $1/n$, apresentado na Tabela 21, foi igual a 0,9690 para CAPEC e 0,8628 para CAPP, indicando boa capacidade adsortiva em ambos os carvões testados.

Segundo Hameed *et al.* (2008) o parâmetro R_L da isoterma no modelo de Langmuir denomina-se fator de separação, e o seu valor está relacionado com a qualidade da adsorção. Valores entre 0 e 1 indicam adsorção favorável nas condições experimentais avaliadas, enquanto valores superiores a 1 indicam adsorção desfavorável e o valor 0 representa uma adsorção irreversível. Nos dados da Tabela 5.15 para os adsorventes analisados, o valor de R_L ficou bem próximo de zero (0,000688756 para CAPEC e 0,000873 para CAPPa).

Também foi avaliada a eficiência de remoção do adsorvato DB22, nas mesmas condições experimentais da determinação das isotermas. Esse estudo foi realizado para os dois tipos de adsorventes. Os resultados constam nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22 - Estudo de remoção do corante DB22 pelo adsorvente CAPEC

Ordem dos ensaios	Massa de adsorvente (g)	Concentração inicial de DB 22 (mg.L ⁻¹)	Concentração final de DB 22 (mg.L ⁻¹)	DB 22 removido (mg.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
1	0,01	32,50	29,65	2,85	8,77
2	0,02	32,50	27,09	5,41	16,65
3	0,04	32,50	22,34	10,16	31,26
4	0,10	32,50	12,62	19,88	61,17
5	0,20	32,50	9,60	22,90	70,46
6	0,40	32,50	5,53	26,97	82,98
7	1,00	32,50	3,56	28,94	89,05
8	2,00	32,50	1,65	30,85	94,92
9	4,00	32,50	0,66	31,84	97,97

Fonte: O Autor (2017).

Tabela 23 - Estudo de remoção do corante DB22 pelo adsorvente CAPPa

Ordem dos ensaios	Massa de adsorvente (g)	Concentração inicial de DB 22 (mg.L ⁻¹)	Concentração final de DB 22 (mg.L ⁻¹)	DB 22 removido (mg.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
1	0,01	32,50	28,41	4,09	12,58
2	0,02	32,50	26,29	6,21	19,11
3	0,04	32,50	24,34	8,16	25,11
4	0,10	32,50	13,45	19,05	58,62
5	0,20	32,50	8,75	23,75	73,08
6	0,40	32,50	5,36	27,14	83,51
7	1,00	32,50	4,91	27,59	84,89
8	2,00	32,50	2,19	30,31	93,26
9	4,00	32,50	0,75	31,75	97,69

Fonte: O Autor (2017).

Analisando os dados das Tabelas 22 e 23, percebe-se que nos ensaios com massa de adsorvente menor que 0,20 g, a eficiência de remoção de DB22 foi inferior a 70%. No entanto, para massa de adsorvente a partir de 2,00 g, os resultados indicaram a eficiência de remoção acima de 90%, sinalizando condições bem favoráveis à remoção do corante DB22. Desta forma, baseado nos dados obtidos nas isotermas em termos de eficiência de remoção de corante DB22, os ensaios seguintes foram conduzidos utilizando massa de adsorvente igual a 2,00 g.

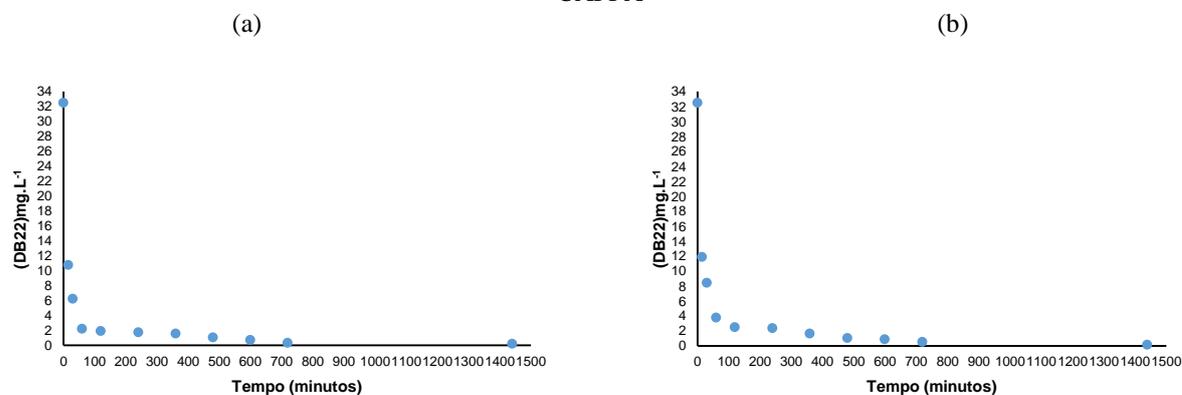
O estudo das isotermas foi fundamental para avaliar o comportamento da dosagem de adsorvente em relação à eficiência de remoção do adsorvato testado. As isotermas obtidas para os adsorventes CAPEC e CAPP, foram melhor representadas experimentalmente pelo modelo de Langmuir.

5.2.4 Estudo cinético de adsorção

O estudo cinético foi realizado para melhor compreender o mecanismo que rege os fenômenos de adsorção, considerando para fins de avaliação os seguintes intervalos de tempo para coleta de amostras: 0, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 600, 720, 1440 minutos. A escolha das condições experimentais para o estudo cinético seguiu alguns critérios. Para a escolha da massa em gramas de adsorvente, foram levados em consideração os bons resultados obtidos nas isotermas com a massa de 2,00 gramas de adsorvente. A escolha da velocidade de agitação (200 RPM) e temperatura (25°C) se basearam nas respostas obtidas do planejamento fatorial para a configuração do ponto central, haja visto que foram obtidos bons resultados nessa mesma configuração com uma massa de 2,00 gramas. O pH do meio foi ajustado conforme indicação do PCZ obtida para os dois tipos de adsorventes CAPEC (pH 9,00) e CAPP (pH 8,00).

O adsorvato escolhido para o ensaio foi o efluente sintético, com a concentração inicial do corante DB 22 de 32,5 mg.L⁻¹, cor verdadeira de 2615 UH e DQO de 1200 mg O₂.L⁻¹. Nesse ensaio foram avaliados os comportamentos de remoção do corante DB22, cor verdadeira e DQO. No Gráfico 15, estão apresentadas as variações de concentração do corante DB22 em função do tempo, para os adsorventes CAPEC e CAPP.

Gráfico 15 - Concentração remanescente de DB22 em função do tempo, para os adsorventes (a) CAPEC e (b) CAPP



Fonte: O Autor (2017).

Como pode ser visto na Gráfico 15, a partir dos dados da Tabela 24 observou-se que a remoção mais importante de DB22 ocorreu nos primeiros 120 minutos (eficiência de 94% para CAPEC e 92% para CAPP). A partir deste ponto a curva de concentração de DB22 não sofreu um decréscimo de forma pronunciada, sugerindo que o equilíbrio de adsorção tivesse ocorrido em cerca de 120 minutos. Os valores correspondentes das curvas nas amostras CAPEC e CAPP, podem ser vistos na Tabela 24.

Tabela 24 - Eficiência de remoção de corante DB22 em função do tempo

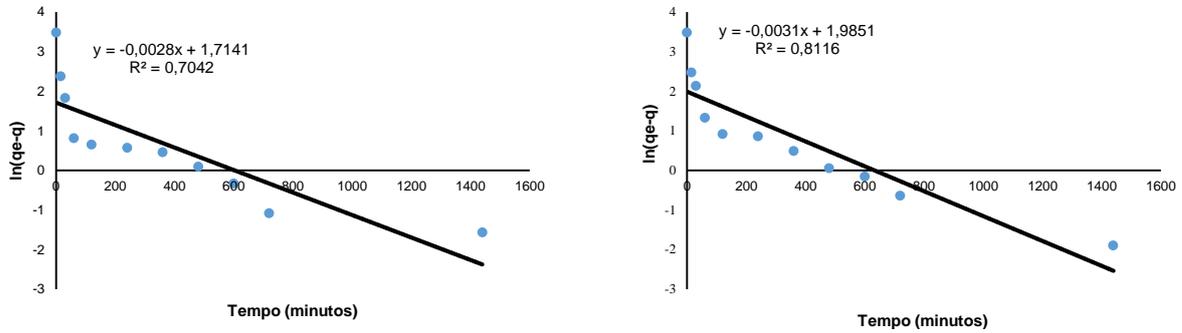
Adsorventes						
CAPEC				CAPP		
Tempo (minutos)	Concentração Final DB22 (mg.L ⁻¹)	Quantidade Adsorvida (mg.g ⁻¹)	Remoção (%)	Concentração Final DB22 (mg.L ⁻¹)	Quantidade Adsorvida (mg.g ⁻¹)	Remoção (%)
0	32,5	0,0000	0,00	32,5	0,0000	0,00
15	10,78	1,0860	66,83	11,87	1,0315	63,48
30	6,25	1,3125	80,77	8,43	1,2035	74,06
60	2,25	1,5125	93,08	3,78	1,4360	88,37
120	1,92	1,5290	94,09	2,51	1,4995	92,28
240	1,77	1,5365	94,55	2,36	1,5070	92,74
360	1,58	1,5460	95,14	1,64	1,5430	94,95
480	1,10	1,5700	96,62	1,06	1,5720	96,74
600	0,72	1,5890	97,78	0,86	1,5820	97,35
720	0,34	1,6080	98,95	0,53	1,5985	98,37
1440	0,21	1,6145	99,35	0,15	1,6175	99,54

Fonte: O Autor (2017).

Esses resultados indicaram que no início do processo de adsorção, pode ter existido uma grande quantidade de sítios vazios na superfície do sólido, disponíveis para adsorverem as moléculas do adsorvato. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminuiu e começou a ocorrer também a presença das forças repulsivas das moléculas do corante já adsorvidas, o que acabou dificultando o processo de adsorção nos sítios restantes.

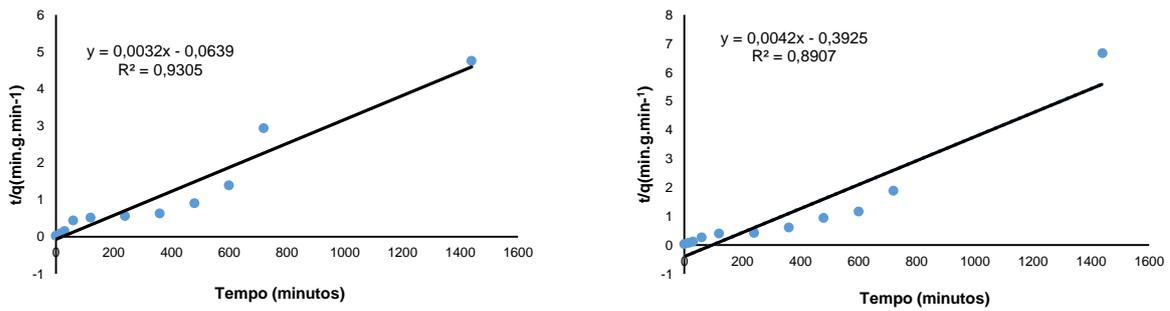
Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram obtidos a partir das linearizações correspondentes entre a concentração de DB22 e o tempo, sendo tais ajustes representados nos Gráficos 16 e 17.

Gráfico 16 - Dados experimentais e linearizações para o modelo de pseudo-primeira ordem de concentração de DB22 (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa



Fonte: O Autor (2017).

Gráfico 17 - Dados experimentais e linearizações para o modelo de pseudo-segunda ordem de concentração de DB22 (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa



Fonte: O Autor (2017).

Estão descritos nas Tabelas 25 e 26, os parâmetros cinéticos determinados a partir das linearizações dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, nos adsorventes CAPEC e CAPPa.

Tabela 25 - Parâmetros cinéticos de remoção de DB22 ajustados para o modelo de pseudo-primeira ordem

Adsorvente	k_1 (g/mg.min)	R^2	$t_{1/2}$ (minutos)
CAPEC	0,0028	0,7042	247,5
CAPPa	0,0031	0,8116	223,5

Fonte: O Autor (2017).

Tabela 26 - Parâmetros cinéticos para remoção de DB22, ajustados para o modelo de pseudo-segunda ordem

Adsorvente	k_2 (g/mg.min)	R^2	$t_{1/2}$ (minutos)
CAPEC	0,0032	0,9305	9,6
CAPPa	0,0042	0,8907	7,3

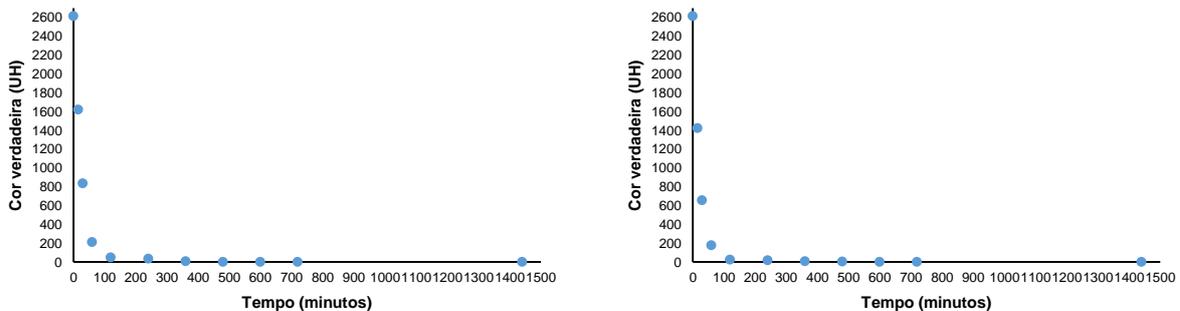
Fonte: O Autor (2017).

Foi observado nas Tabelas 25 e 26, que os valores de R^2 mais próximos de 1 foram encontrados no modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O modelo de pseudo segunda ordem descreve bem os processos de adsorção química que envolve doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e trocas iônicas (HO, 2006).

Se tratando de fenômenos observados, em concentrações mais elevadas de adsorvato, percebeu-se que a adsorção ocorreu de forma mais intensa no tempo inicial de contato, assim como foi observado experimentalmente no estudo cinético. Também se verificou que a eficiência na remoção do corante diminuiu com o passar do tempo, à medida que os sítios vazios existentes na superfície do adsorvente fossem sendo preenchidos. Esse comportamento pode ser verificado no Gráfico 15, onde o processo de adsorção demonstrou ser mais sensível na concentração mais elevada do adsorvato, com remoção mais rápida em concentrações elevadas e passando a ficar mais lenta em concentrações menores do adsorvato.

O mesmo estudo cinético foi aplicado ao parâmetro de cor verdadeira. Os resultados da variação de concentração em função do tempo da cor verdadeira nos adsorventes CAPEC e CAPP, encontram-se apresentados no Gráfico 18.

Gráfico 18 - Concentração de cor verdadeira no efluente sintético em função do tempo
(a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPP



Fonte: O Autor (2017).

Os resultados de cor verdadeira obtidos para os adsorventes CAPEC e CAPP no intervalo de tempo de 0 a 1440 minutos e a respectiva eficiência de remoção, podem ser vistos na Tabela 27.

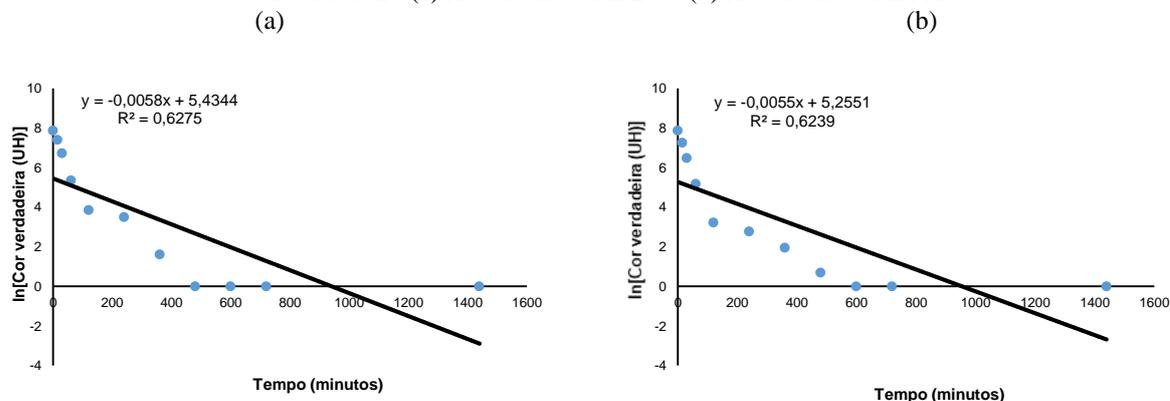
Tabela 27 - Eficiência de remoção de cor verdadeira em função do tempo

Adsorventes						
CAPEC				CAPP		
Tempo (minutos)	Cor verdadeira (UH)	Cor verdadeira removida (UH)	Remoção (%)	Cor verdadeira (UH)	Cor verdadeira removida (UH)	Remoção (%)
0	2615	0	0,00	2615	0	0,00
15	1621	994	38,01	1422	1193	45,62
30	835	1780	68,07	654	1961	74,99
60	211	2404	91,93	177	2438	93,23
120	47	2568	98,20	25	2590	99,04
240	33	2582	98,74	16	2599	99,39
360	5	2610	99,81	7	2608	99,73
480	1	2614	99,96	2	2613	99,92
600	1	2614	99,96	1	2614	99,96
720	1	2614	99,96	1	2614	99,96
1440	1	2614	99,96	1	2614	99,96

Fonte: O Autor (2017).

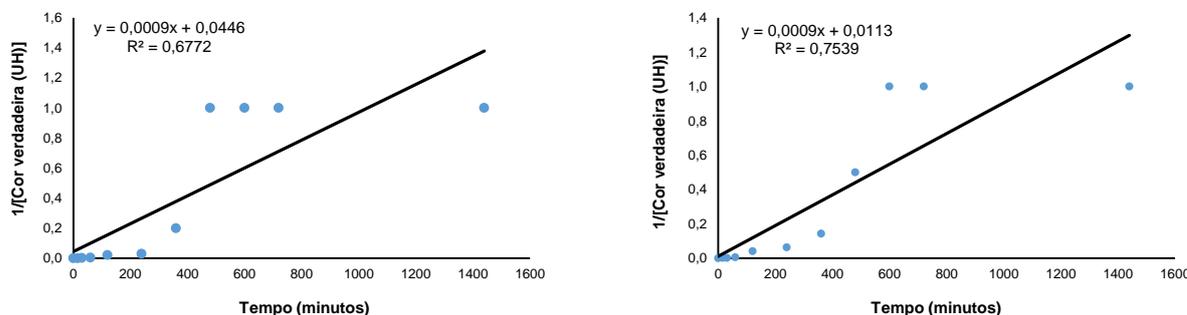
Foi observado na Tabela 27, que ocorreu maior remoção de cor verdadeira a partir do intervalo de tempo de 120 minutos, nos ensaios realizados com os dois adsorventes (CAPEC e CAPP). Comportamento semelhante ocorreu durante a remoção do corante DB22 (Tabela 24), onde removeu-se a maior concentração de adsorvato nos intervalos de tempo iniciais. Esses dados corroboram a relação direta da concentração desse corante, com o parâmetro de cor verdadeira. Dessa forma pressupõe-se que a presença do corante influenciou diretamente os resultados de cor verdadeira, de acordo com análise realizada nos resultados experimentais.

As linearizações correspondentes à relação cinética existente entre a concentração de cor verdadeira e o tempo, são apresentadas nos Gráficos 19 e 20, ilustrando respectivamente os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Gráfico 19 - Dados experimentais e linearizações para o modelo de pseudo-primeira ordem de concentração de cor verdadeira (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPP

Fonte: O Autor (2017).

Gráfico 20 - Dados experimentais e linearizações para o modelo de pseudo-segunda ordem de concentração de cor verdadeira (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa



Fonte: O Autor (2017)

Os parâmetros cinéticos determinados a partir das linearizações dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem no parâmetro de cor verdadeira para os adsorventes CAPEC e CAPPa, estão descritos nas Tabelas 28 e 29.

Tabela 28 - Parâmetros cinéticos determinados para remoção de cor verdadeira, ajustados no modelo de pseudo-primeira ordem

Adsorvente	k_1	R^2	$t_{1/2}$ (minutos)
CAPEC	0,0058	0,6275	119,48
CAPPa	0,0055	0,6239	126,00

Fonte: O Autor (2017).

Tabela 29 - Parâmetros cinéticos determinados para remoção de cor verdadeira, ajustados no modelo de pseudo-segunda ordem

Adsorvente	k_2	R^2	$t_{1/2}$ (minutos)
CAPEC	0,0009	0,6772	0,42
CAPPa	0,0009	0,7539	0,42

Fonte: O Autor (2017).

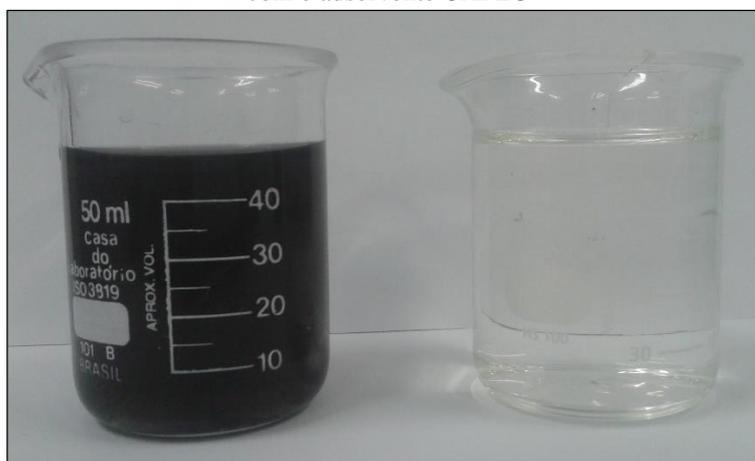
Através dos resultados encontrados nas Tabelas 28 e 29, percebeu-se que no parâmetro de cor verdadeira a melhor correlação obtida existiu no modelo de pseudo-segunda ordem, com R^2 entre 0,6772 e 0,7539 para CAPEC e CAPPa, respectivamente. No período de 120 minutos a amostra de efluente sintético tratada com o carvão de endocarpo de coco demonstrou satisfatória remoção de cor de 98,20% para CAPEC e de 99,04% para CAPPa. Com base nesses dados experimentais, estabeleceu-se o intervalo de tempo de 120 minutos como tempo de contato para ensaios com o efluente têxtil real.

Mahmoodi *et al.* (2011) investigaram a capacidade adsorviva do carvão ativado comercial de origem vegetal, na remoção de dois corantes aniônicos, Direct Blue 78 (DB78) e Direct Red 31 (DR31), em sistemas simples e binários. Eles observaram que a cinética do processo de adsorção foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem e que a

capacidade máxima de adsorção dos corantes DB78 e DR31 foi de $76,92 \text{ mg.g}^{-1}$ e 111 mg.g^{-1} , para o sistema simples, no sistema binário foram de $76,92 \text{ mg.g}^{-1}$ e $125,00 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que o carvão estudado apresentou bom desempenho na remoção de corantes aniônicos, de forma similar ao comportamento observado no presente estudo para remoção do corante DB22.

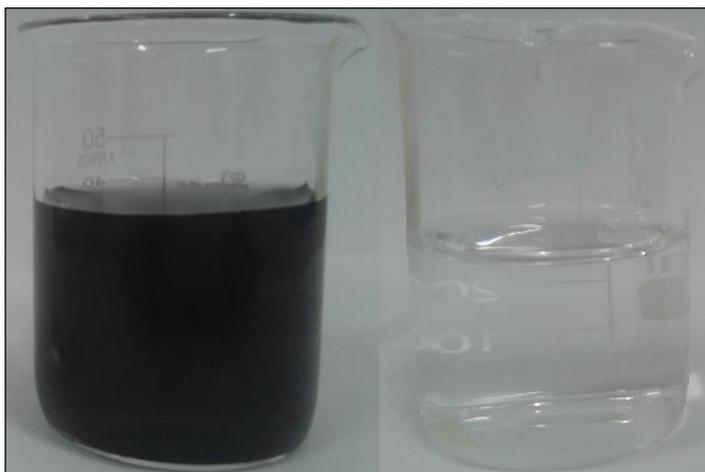
As amostras do efluente sintético, após o tratamento por adsorção com CAPEC e CAPP, no tempo de contato 120 minutos constam nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 - Fotografia de amostra de efluente sintético antes e após o tratamento por adsorção de 120 minutos, com o adsorvente CAPEC



Fonte: O Autor (2017).

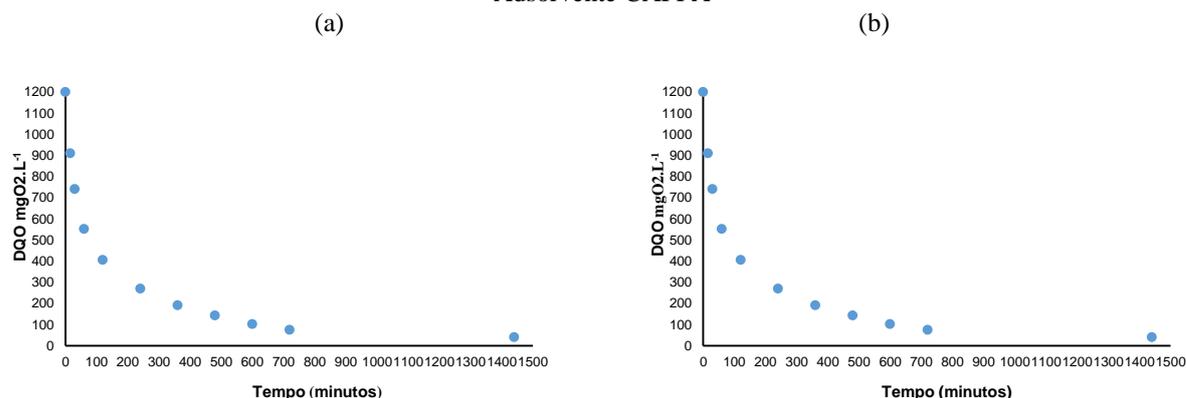
Figura 22 - Fotografia de amostra de efluente sintético antes e após o tratamento por adsorção de 120 minutos, com o adsorvente CAPP



Fonte: O Autor (2017).

Também foi realizado o estudo cinético de concentração de DQO remanescente em função do tempo, para as amostras CAPEC e CAPP. O comportamento da remoção de DQO por adsorção em função do tempo de contato pode ser visto no Gráfico 21.

Gráfico 21 - Concentração de DQO no efluente sintético em função do tempo (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPP



Fonte: O Autor (2017).

Diferentemente do comportamento cinético anteriormente visto na remoção do corante DB22 e cor verdadeira, o parâmetro DQO demonstrou remoção mais lenta por adsorção, requerendo um maior tempo de tratamento para obtenção de melhores resultados. De acordo com o Gráfico 21, a remoção pode ser considerada mais eficiente, a partir de um intervalo de tempo de 600 minutos, quando tendeu a apresentar menor concentração. Os resultados do estudo cinético para DQO no intervalo de tempo de 0 a 1440 minutos constam na Tabela 30.

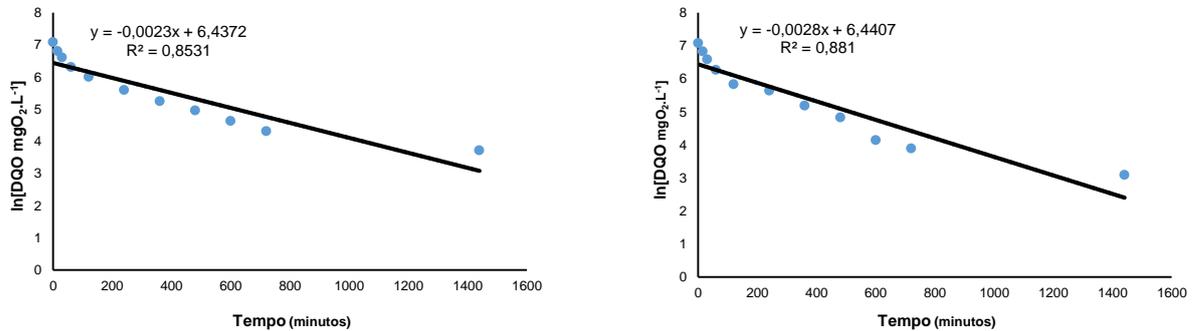
Tabela 30 - Eficiência de remoção de DQO em função do tempo

Adsorventes						
CAPEC				CAPP		
Tempo (minutos)	DQO (mg.L ⁻¹)	DQO removida (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)	DQO (mg.L ⁻¹)	DQO removida (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)
0	1200	0	0,00	1200	0	0,00
15	911	289	24,08	932	268	22,33
30	742	458	38,17	729	471	39,25
60	553	647	53,92	529	671	55,92
120	406	794	66,17	344	856	71,33
240	271	929	77,42	282	918	76,50
360	192	1008	84,00	180	1020	85,00
480	144	1056	88,00	126	1074	89,50
600	103	1097	91,42	63	1137	94,75
720	75	1125	93,75	49	1151	95,92
1440	41	1159	96,55	22	1178	98,17

Fonte: O Autor (2017).

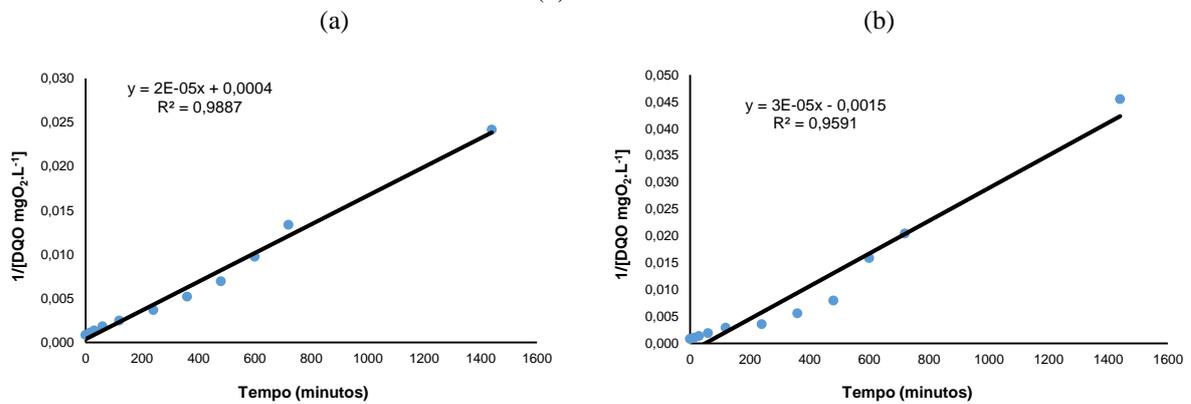
Foram apresentadas nos Gráficos 22 e 23, as linearizações da relação entre a concentração de DQO e o tempo, ilustrando respectivamente os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Gráfico 22 - Dados experimentais e linearizações para o modelo de pseudo-primeira ordem de concentração de DQO (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa



Fonte: O Autor (2017).

Gráfico 23 - Linearizações para o modelo de pseudo-segunda ordem de concentração de DQO (a) Adsorvente CAPEC e (b) Adsorvente CAPPa



Fonte: O Autor (2017).

Os parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem no parâmetro DQO foram obtidos com as linearizações dos adsorventes CAPEC e CAPPa, sendo descritos nas Tabelas 31 e 32.

Tabela 31 - Parâmetros cinéticos determinados para remoção de DQO, ajustados no modelo de pseudo-primeira ordem

Adsorvente	k_1	R^2	$t_{1/2}$ (minutos)
CAPEC	0,0023	0,8531	301,30
CAPPa	0,0028	0,8810	247,50

Fonte: O Autor (2017).

Tabela 32 - Parâmetros cinéticos determinados para remoção de DQO, ajustados no modelo de pseudo-segunda ordem

Adsorvente	k_2	R^2	$t_{1/2}$ (minutos)
CAPEC	0,00002	0,9887	41,66
CAPPa	0,00003	0,9591	27,77

Fonte: O Autor (2017).

Os resultados obtidos no estudo cinético no parâmetro DQO, demonstraram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. Isso é evidenciado pelos valores de R^2 mais aproximados de 1, conforme exibidos na Tabela 32 para CAPEC de 0,9887 e para CAPPa de 0,9591. O estudo cinético do parâmetro DQO, demonstrou que a remoção desse parâmetro em um efluente têxtil sintético, não ocorreu de forma acentuada em menores tempos nas condições testadas, diferentemente da remoção do corante DB22 e da cor verdadeira. Isso mostrou que a remoção da DQO por adsorção, requer um estudo mais específico com possíveis alterações nos níveis das variáveis testadas. Somente dessa forma, seria possível alcançar melhor de remoção com tempos não tão elevados, como os que foram constatados no tempo de 600 minutos.

5.3 Ensaios de adsorção com o efluente têxtil real

Os ensaios de adsorção com o efluente têxtil real foram realizados em 06 amostras coletadas no tanque de equalização em uma lavanderia têxtil, em diferentes datas. As condições experimentais utilizadas foram as seguintes: 2,00 gramas de adsorvente, rotação de 200 rpm, temperatura de 25°C e tempo de contato 120 minutos. Neste ensaio foram utilizados como adsorventes, o carvão ativado de endocarpo de coco (CAPEC) e como controle foi utilizado o carvão ativado de grau analítico (CAPPa). As amostras foram analisadas em triplicatas.

5.3.1 Remoção de cor verdadeira

Os resultados dos ensaios de cor verdadeira com o carvão ativado de endocarpo de coco (CAPEC) e com o carvão ativado de grau analítico (CAPPa), constam nas Tabelas 33 e 34.

Tabela 33 - Resultados de cor verdadeira no efluente têxtil real, antes e após o tratamento com o adsorvente CAPEC

Data da coleta	Cor verdadeira do Efluente Bruto (UH)	Cor verdadeira após o tratamento por adsorção (UH)	Eficiência de remoção de Cor verdadeira (%)	Eficiência média de remoção de Cor (%)
11/08/2017	2930±2,14	91,67±2,52	96,87	96,54
18/08/2017	2301±3,16	94,00±3,00	95,91	
24/08/2017	1914±1,55	93,00±2,64	95,14	
29/08/2017	3415±4,29	123,33±2,89	96,39	
05/09/2017	2708±2,28	49,33±1,53	98,18	
25/09/2017	2564±1,67	84,00±2,64	96,72	

Fonte: O Autor (2017).

Tabela 34 - Resultados de cor verdadeira no efluente têxtil real, antes e após o tratamento com o adsorvente CAPP

Data da coleta	Cor verdadeira do Efluente Bruto (UH)	Cor verdadeira após o tratamento por adsorção (UH)	Eficiência de remoção de Cor verdadeira (%)	Eficiência média de remoção de Cor (%)
11/08/2017	2930±2,14	58,33±2,08	98,01	98,12
18/08/2017	2301±3,16	55,67±3,78	97,58	
24/08/2017	1914±1,55	57,00±2,64	97,02	
29/08/2017	3415±4,29	42,67±2,31	98,75	
05/09/2017	2708±2,28	25,33±4,16	99,06	
25/09/2017	2564±1,67	43,67±1,15	98,30	

Fonte: O Autor (2017).

Baseado nos resultados experimentais das Tabelas 33 e 34, foi verificado que o adsorvente CAPEC mostrou-se eficiente na remoção de cor verdadeira alcançando a eficiência média de 96,54%. Esse resultado é menor que o obtido com adsorvente CAPP (98,12%) em apenas 1,58%. Os resultados encontrados foram satisfatórios para o adsorvente CAPEC, tomando como referência o desempenho do outro adsorvente de controle, que possuía qualidade assegurada e grau analítico, além de baixo teor de impurezas. Este resultado comprova a boa capacidade de adsorção no adsorvente CAPEC, considerando as vantagens ambientais de aproveitar um resíduo agrícola em sua preparação. A amostra de efluente têxtil real antes e após o tratamento por adsorção nos adsorventes CAPEC e CAPP, podem ser vistas nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 - Fotografia de amostra de efluente têxtil real antes e após o tratamento por adsorção com o adsorvente CAPEC



Fonte: O Autor (2017).

Figura 24 - Fotografia de amostra de efluente têxtil real antes e após o tratamento por adsorção, com o adsorvente CAPPa



Fonte: O Autor (2017).

5.3.2 Remoção de DQO

Os resultados de DQO obtidos nas amostras de efluente têxtil real bruto e após o tratamento com os adsorventes CAPEC e CAPPa, constam nas Tabelas 35 e 36.

Tabela 35 - Resultados de DQO no efluente têxtil real, antes e após o tratamento com o adsorvente CAPEC

Data da coleta	DQO do efluente bruto (mgO ₂ .L ⁻¹)	DQO após o tratamento por adsorção (mgO ₂ .L ⁻¹)	Eficiência de remoção de DQO (%)	Eficiência média de remoção de DQO (%)
11/08/2017	1076,20±2,94	339,77±1,08	68,43	68,10
18/08/2017	875,00±4,52	303,12±2,46	65,36	
24/08/2017	913,16±9,64	289,21±2,45	68,33	
29/08/2017	940,99±3,12	292,50±2,26	68,92	
05/09/2017	1146,00±5,24	333,71±1,23	70,88	
25/09/2017	1022,42±2,76	340,82±1,52	66,67	

Fonte: O Autor (2017).

Tabela 36 - Resultados de DQO no efluente têxtil real, antes e após o tratamento com o adsorvente CAPPA

Data da coleta	DQO do efluente bruto (mgO ₂ .L ⁻¹)	DQO após o tratamento por adsorção (mgO ₂ .L ⁻¹)	Eficiência de remoção de DQO (%)	Eficiência média de remoção de DQO (%)
11/08/2017	1076,20±2,94	285,77±1,66	73,45	70,46
18/08/2017	875,00±4,52	278,53±6,46	68,17	
24/08/2017	913,16±9,64	282,90±1,58	69,02	
29/08/2017	940,99±3,12	271,28±1,90	71,17	
05/09/2017	1146,00±5,24	314,63±0,83	72,55	
25/09/2017	1022,42±2,76	322,99±1,63	68,41	

Fonte: O Autor (2017).

Avaliando os resultados obtidos nos ensaios de cor verdadeira (Tabelas 33 e 34) e DQO (Tabelas 35 e 36) do efluente têxtil real, pode-se constatar que o carvão ativado preparado com o endocarpo de coco apresentou um melhor desempenho para a remoção de cor verdadeira (média de 96,5%) do que para o parâmetro DQO (média de 68,1%). Esse mesmo comportamento ocorreu de forma semelhante com o carvão ativado de grau analítico utilizado como controle no experimento. Isso mostra que esses adsorventes nas condições experimentais utilizadas, não promoveriam remoção de DQO ao ponto que atendesse a legislação ambiental no tempo de contato de 120 minutos, haja visto que se obteve uma remoção média de DQO na ordem de 70%. De forma similar ao comportamento de remoção de DQO visto no efluente real, no estudo cinético com o efluente sintético também se verificou que a remoção de DQO teve índices maiores (95%) com tempos de contato mais elevados (1440 minutos). Nos tempos correspondentes a 120 minutos, também houve eficiência de remoção na ordem de 70%.

Uma grande quantidade de efluente é gerado regularmente pelas lavanderias têxteis em seus processos produtivos. Sistemas de tratamento com ciclos operacionais mais rápidos, atendem melhor a dinâmica de volume e carga variada de contaminantes. Processos mais duradouros e que comportem grandes volumes, necessitariam de um sistema de maior capacidade de retenção. Trabalhar nessa condição, com tempos mais elevados em tratamentos por adsorção, resultariam em maiores eficiências na remoção de DQO. Entretanto, se tratando de uma escala real, haveria necessidade de um maior espaço físico para conter o volume de efluente gerado por esse período de maior duração.

Desta forma, considerando os excelentes resultados obtidos para remoção de cor a partir do adsorvente preparado neste trabalho, se recomenda o uso de processos combinados como adsorção e tratamento biológico para melhor remoção de DQO. A segregação dos efluentes provenientes da etapa de tingimento também é recomendada, com o processo de adsorção aplicado apenas a essa linha de efluentes.

5.4 Teste de fitotoxicidade

No teste com controle positivo com água destilada o percentual de germinação foi de 96,67% e o comprimento médio da raiz foi de 17,28 mm. O controle negativo com sulfato de zinco não apresentou a germinação de nenhuma semente como esperado. Esses índices do controle positivo foram utilizados juntamente com os dados obtidos nas amostras com e sem tratamento por adsorção para poder calcular o percentual de índice de germinação e percentual de crescimento de raiz.

As equações 4.5, 4.6 e 4.7 foram utilizadas para calcular os efeitos da toxicidade sobre a germinação e para o crescimento da raiz no bioindicador testado. Os dados dos testes de fitotoxicidade no efluente sintético antes e após o tratamento com os adsorventes CAPEC e CAPP, constam na Tabela 37.

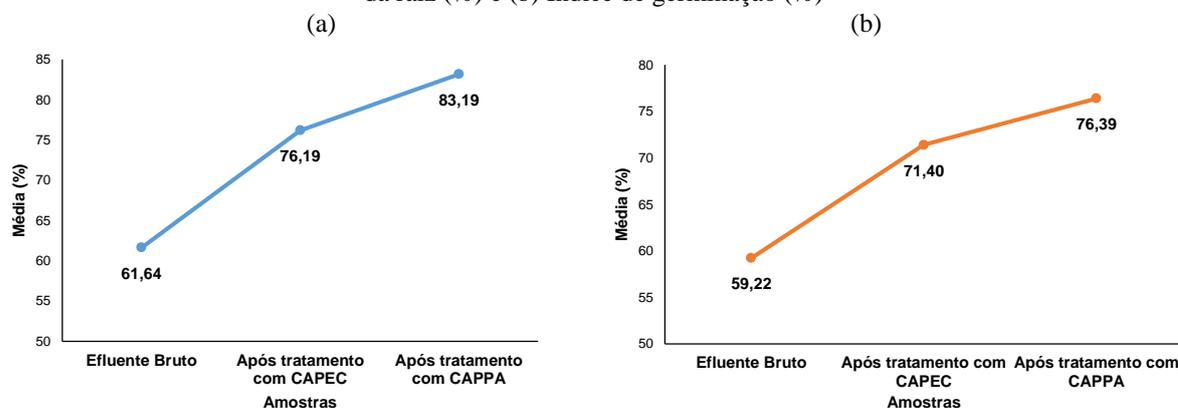
Tabela 37 - Resultados de fitotoxicidade no efluente sintético antes e após tratamento com os adsorventes CAPEC e CAPP

Diluições	Efluente Sintético Bruto				Após tratamento com CAPEC				Após tratamento com CAPP			
	Tamanho de Radícula (mm)	Crescimento da raiz (%)	Germinação (%)	Índice de germinação (%)	Tamanho de Radícula (mm)	Crescimento da raiz (%)	Germinação (%)	Índice de germinação (%)	Tamanho de Radícula (mm)	Crescimento da raiz (%)	Germinação (%)	Índice de germinação (%)
10%	9,67±5,54	56,60	95,00	53,77	11,33±7,06	66,23	93,33	61,81	13,92±6,99	74,30	86,67	64,39
20%	10,27±7,30	59,04	93,33	55,10	12,22±8,19	71,41	93,33	66,65	14,45±7,33	81,55	91,67	74,75
40%	10,35±8,07	61,63	96,67	59,58	13,35±7,89	79,34	91,67	72,73	14,72±8,71	84,48	91,67	77,44
80%	10,89±7,61	64,86	96,67	62,70	13,69±7,76	81,42	93,33	75,99	14,55±8,27	86,57	95,00	82,24
100%	10,91±9,51	66,06	98,33	64,96	13,64±7,67	82,59	96,67	79,84	14,98±8,92	89,09	93,33	83,15
Média	-	61,64	96,00	59,22	-	76,19	93,33	71,40	-	83,19	91,67	76,39

Fonte: O Autor (2017).

Os valores médios obtidos para os parâmetros de Crescimento da raiz (%) e Índice de germinação (%), são apresentados no Gráfico 24.

Gráfico 24 - Resultados médios de fitotoxicidade no efluente sintético nos parâmetros avaliados (a) Crescimento da raiz (%) e (b) Índice de germinação (%)



Fonte: O Autor (2017).

Analisando os dados obtidos no ensaio de toxicidade do efluente sintético, é possível perceber que houve melhoria nos índices de germinação e de crescimento quando comparados aos obtidos para o efluente bruto sem nenhum tipo de tratamento. Esse índice foi mais considerável no adsorvente CAPPa, o que pode ser justificado pela boa qualidade desse material que apresenta grau analítico e baixo teor de impurezas, resultando na melhor adsorção dos possíveis constituintes tóxicos presentes no efluente. Percebe-se nesse estudo que existiu a remoção parcial de substâncias tóxicas presentes no efluente têxtil sintético bruto, comprovado experimentalmente pela melhor germinação e crescimento das raízes no bioindicador testado com o efluente tratado. Também foi notado nos dados da Tabela 37, que o efluente sintético não foi completamente letal para o bioindicador *Lactuca sativa L.* nas diluições de 10%, 20%, 40%, 80% e 100%, pois houve germinação de sementes e ocorreu o crescimento de raiz nessas concentrações. Os resultados de fitotoxicidade efluente tratado com os adsorventes CAPEC e CAPPa se mostraram melhores do que os que foram obtidos na ausência de tratamento por adsorção.

Os testes de fitotoxicidade também foram realizados em amostras de efluente têxtil real que foi coletado em uma lavanderia em Caruaru. Ao todo foram seis análises, sendo duas no efluente bruto sem tratamento e outras quatro amostras, sendo duas delas geradas pelo tratamento por adsorção com CAPEC e outras duas geradas a partir do tratamento com CAPPa. Esses valores são expressos nas Tabelas 38 e 39.

Tabela 38 – Resultados de fitotoxicidade no efluente real na primeira coleta. Antes e após o tratamento com os adsorventes CAPEC e CAPP

Diluições	Efluente Real Bruto				Após tratamento com CAPEC				Após tratamento com CAPP			
	Tamanho de Radícula (mm)	Crescimento da raiz (%)	Germinação (%)	Índice de germinação (%)	Tamanho de Radícula (mm)	Crescimento da raiz (%)	Germinação (%)	Índice de germinação (%)	Tamanho de Radícula (mm)	Crescimento da raiz (%)	Germinação (%)	Índice de germinação (%)
10%	7,74±4,88	54,84	95,00	52,10	9,77±7,72	71,64	98,33	70,45	9,83±7,74	70,87	96,67	68,50
20%	8,89±6,10	64,07	96,67	61,93	10,04±7,55	72,40	96,67	69,99	10,29±8,17	74,19	96,67	71,72
40%	9,46±8,02	65,84	93,33	61,45	10,42±9,40	75,09	96,67	72,59	10,58±8,97	77,55	98,33	76,26
80%	9,74±8,43	70,23	96,67	67,89	11,22±7,74	80,85	96,67	78,16	11,62±9,11	82,26	95,00	78,15
100%	10,19±7,16	72,22	95,00	68,61	11,21±6,90	82,17	98,33	80,80	12,01±8,19	85,09	95,00	80,84
Média	-	65,44	95,33	62,40	-	76,43	97,33	74,39	-	77,99	96,33	75,09

Fonte: O Autor (2017).

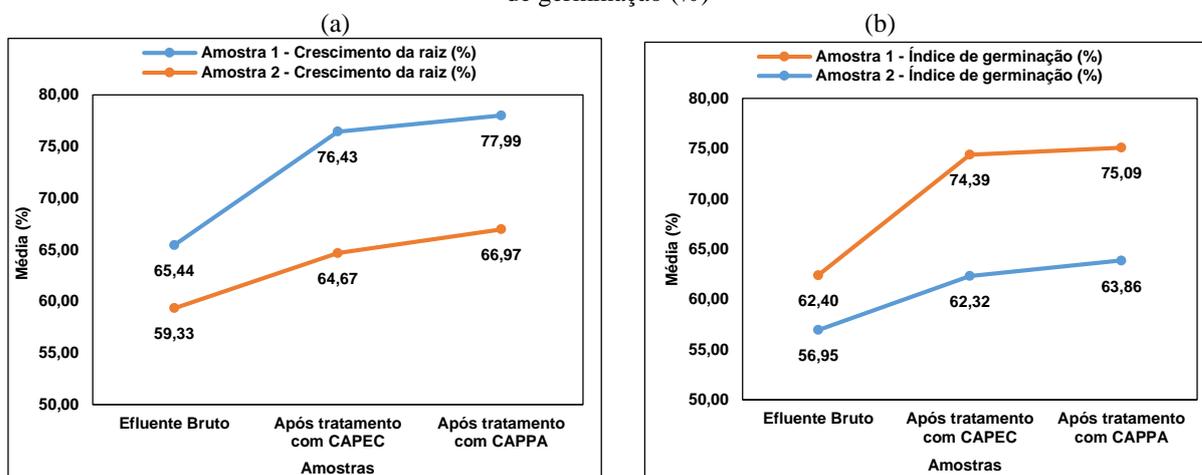
Tabela 39 – Resultados de fitotoxicidade no efluente real na segunda coleta. Antes e após o tratamento com os adsorventes CAPEC e CAPP

Diluições	Efluente Real Bruto				Após tratamento com CAPEC				Após tratamento com CAPP			
	Tamanho de Radícula (mm)	Crescimento da raiz (%)	Germinação (%)	Índice de germinação (%)	Tamanho de Radícula (mm)	Crescimento da raiz (%)	Germinação (%)	Índice de germinação (%)	Tamanho de Radícula (mm)	Crescimento da raiz (%)	Germinação (%)	Índice de germinação (%)
10%	10,41±8,42	57,25	95,00	54,39	11,81±8,06	62,67	91,67	57,44	11,86±8,82	65,21	95,00	61,95
20%	10,36±6,58	57,97	96,67	56,04	11,11±8,34	63,24	98,33	62,19	11,41±8,22	63,87	96,67	61,75
40%	10,51±7,43	58,79	96,67	56,83	11,36±7,39	63,56	96,67	61,44	12,59±9,76	66,81	91,67	61,24
80%	10,99±6,79	60,43	95,00	57,41	11,83±8,44	66,22	96,67	64,02	12,26±8,62	68,56	96,67	66,28
100%	11,12 ±7,86	62,19	96,67	60,12	11,88±7,73	67,66	98,33	66,53	12,59±8,17	70,41	96,67	68,06
Média	-	59,33	96,00	56,95	-	64,67	96,33	62,32	-	66,97	95,33	63,86

Fonte: O Autor (2017).

Os valores médios de toxicidade para os parâmetros Crescimento da raiz (%) e Índice de germinação (%), nas duas amostras analisadas de efluente real estão no Gráfico 25.

Gráfico 25 - Resultados médios de fitotoxicidade no efluente têxtil real. (a) Crescimento da raiz (%) e (b) Índice de germinação (%)



Fonte: O Autor (2017).

Analisando os dados do Gráfico 25 percebe-se que o efluente têxtil real tratado por adsorção com os adsorventes CAPEC e CAPP, apresentaram considerável melhoria no índice de germinação (5,4% e 12% para CAPEC, 6,9% e 12,7% para CAPP) e no crescimento de raiz (5,3% e 10,9% para CAPEC, 7,6% e 12,5% para CAPP), em relação ao efluente que não passou por tratamento. A melhoria desses índices está relacionada com a atenuação da toxicidade do meio, permitindo que houvesse condição ambiental mais favorável para germinação em maior quantidade das sementes e com o melhor desenvolvimento da estrutura vegetal do bioindicador.

Analisando os resultados de crescimento de raiz e do índice de germinação no Gráfico 25, percebe-se que o adsorvente de grau analítico CAPP, apresentou melhor remoção de toxicidade do que o adsorvente preparado com endocarpo de coco CAPEC (12,2% e 14,5% para CAPEC, 17,2% e 21,5% para CAPP). Isso levando em consideração os índices de germinação e de crescimento de raiz, respectivamente. Mesmo assim, o desempenho do adsorvente CAPEC proporcionou melhoria nos índices de redução de toxicidade, se comparados aos resultados do efluente bruto sem nenhum tratamento. Isto pode ser notado no melhor desenvolvimento nas sementes de *Lactuca sativa L.*, através dos resultados encontrados após o tratamento por adsorção nos índices de crescimento de raiz e germinação.

Também foi observado nesse ensaio que, mesmo existindo uma DQO remanescente ainda elevada no efluente sintético e real, conforme fora visto no estudo cinético e nos ensaios

com o efluente real, não houve toxicidade extremamente acentuada com letalidade para todos os indivíduos-teste. As sementes de alface foram capazes de se desenvolver na presença do efluente sintético ou efluente real em várias concentrações, não somente no controle positivo, permitindo germinação e crescimento radicular. Muito embora, tenha sido observado que os melhores resultados de taxa de germinação e de desenvolvimento da raiz da planta, tenham ocorrido após o tratamento por adsorção.

Outro ponto interessante observado nos resultados, residiu no fato de que à medida que a concentração do efluente aumentava nas diluições até a concentração de 100%, também ocorriam o crescimento das raízes, além de ganho na taxa de germinação. Isso mostra que, no efluente têxtil, poderiam existir nutrientes, vitaminas ou substâncias que possuíssem efeitos estimulantes ao crescimento das sementes e não apenas substâncias de caráter tóxico às plantas.

Efeitos estimulantes de crescimento com efluentes foram relatados por Tigini *et al.* (2011) para plantas expostas a efluentes domésticos e industriais. Os autores identificaram que a carga orgânica, advinda principalmente do efluente testado, oferecia uma maior oferta de nutrientes que contribuía para o melhor desenvolvimento dos organismos-teste.

Outros trabalhos encontrados na literatura também identificaram o estímulo de crescimento de raízes em bioindicadores vegetais, utilizando efluente têxtil com elevada carga orgânica sobre as espécies *Brassica rapa L.* e *Allium cepa L.* (Rehman *et al.*, 2009; Alvim *et al.*, 2011). Aparentemente nesses estudos, a maior parte, senão todas as substâncias que foram inibitórias em alguma concentração para determinadas partes das plantas, acabaram sendo estimulantes quando presentes em determinadas faixas de concentração para outros órgãos da estrutura vegetal.

6 CONCLUSÕES

A pesquisa realizada com o resíduo agrícola endocarpo de coco, convertido por ativação física e degradação térmica a carvão ativado, indicou bom desempenho adsorptivo nesse tipo de material avaliado. Principalmente em termos de remoção de cor, quando aplicado ao tratamento de efluentes têxteis.

A área superficial BET, obtida para o carvão ativado pulverizado de endocarpo de coco (CAPEC) foi de $658,89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O diâmetro médio dos poros desse adsorvente foi de $32,9 \text{ \AA}$, o que o caracteriza segundo a IUPAC, como sendo do tipo mesoporoso. O Número de iodo obtido foi de $644,57 \text{ mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ e a massa específica aparente de $0,68 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, atendendo as normas específicas da ABNT para carvões ativados pulverizados.

Os grupos básicos de superfície prevaleceram em ambos os adsorventes testados, enquanto grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos foram detectados em menor concentração que os básicos. Nos ensaios de FTIR, foram identificados picos e deformações em 2925 nm , correspondentes aos grupos funcionais típicos de materiais lignocelulósicos, como a matriz carbonácea escolhida. Também foram identificados outros grupos funcionais associados aos processos de carbonização, evidenciado por meio da presença das vibrações de estiramento de grupos O-H em 3400 nm , estiramento C=O em torno de 1700 nm para grupos carboxílicos e picos em 1585 nm referentes aos grupos aromáticos. No FTIR, também foram identificados grupos funcionais condizentes com os grupos ácidos e básicos de superfície previamente identificados pelo método de Boehm. O resultado obtido no ponto de carga zero (PCZ) para o adsorvente CAPEC foi de $8,03$, confirmando o caráter básico da superfície do carvão.

O modelo da isoterma de Langmuir, representou melhor os resultados experimentais obtidos com ambos adsorventes CAPEC e CAPP. O parâmetro R_L da isoterma no modelo de Langmuir em ambos os carvões testados foram bem próximos de zero, indicando capacidade de adsorção favorável. A cinética de adsorção foi melhor representada experimentalmente pelo modelo de pseudo-segunda ordem, na remoção do corante DB22, cor verdadeira e DQO.

O estudo do planejamento fatorial para o adsorvente CAPEC, nas condições avaliadas indicou que a configuração do ponto central (quantidade de adsorvente ($2,0 \text{ g}$), temperatura (25°C), velocidade de agitação (200 RPM) e tempo de contato de 90 minutos) obteve bons índices na remoção de cor ($98,6\%$) e DQO ($63,5\%$) quando comparados com a configuração de maior quantidade de adsorvente (quantidade de adsorvente ($3,0 \text{ g}$), temperatura (30°C), velocidade de agitação (300 RPM) e tempo de contato (120 minutos) com índices de remoção de cor ($98,7\%$) e DQO ($63,7\%$). Em termos de eficiência de remoção, o desempenho do

adsorvente de grau analítico que foi utilizado como controle nos ensaios de adsorção nessa pesquisa foi similar ao desempenho do CAPEC. Em escala real, a diminuição da quantidade do adsorvente até esse limite do ponto central do planejamento experimental, poderia diminuir o consumo de adsorvente e possibilitar uma menor geração de resíduos para o meio ambiente.

Nos ensaios de adsorção com o efluente real a eficiência média de remoção de cor verdadeira foi de 96 % e de 68% para a DQO, para a configuração de 2,0 g de adsorvente, tempo de contato de 120 minutos, temperatura de 25°C e velocidade de agitação de 200 RPM. Para o adsorvente de grau analítico CAPP, os resultados de eficiência de remoção correspondentes para cor verdadeira e DQO foram 98% e de 70%. Comparando esses valores para os diferentes adsorventes testados, observou-se um desempenho de remoção muito aproximado entre ambos. Esses dados demonstram, de fato, a boa capacidade de adsorção do carvão ativado preparado a partir do resíduo agrícola endocarpo de coco, podendo ser indicado para o tratamento de efluente têxtil.

No ensaio de fitotoxicidade, foi constatado que o efluente têxtil real apresentou redução na toxicidade após o tratamento por adsorção com os adsorventes de estudo (CAPEC e CAPP), nas condições experimentais adotadas nessa pesquisa. Isso foi constatado através da melhoria nos resultados do índice de germinação (5,4% e 12% para CAPEC, 6,91% e 12,7% para CAPP) e de crescimento de raiz (5,3% e 10,9% para CAPEC, 7,64% e 12,5% para CAPP), utilizando o bioindicador *Lactuca sativa L.* como organismo teste.

Baseado nos resultados identificados ao longo deste trabalho, é possível concluir que carvão ativado do endocarpo do coco pode ser considerado um potencial adsorvente, em função das favoráveis características estruturais e adsorptivas aqui apresentadas.

O tratamento por adsorção com matrizes naturais consideradas como sendo resíduos, surge como uma alternativa viável e eficaz, além de promover a redução dos possíveis impactos ambientais associados. Nesse sentido, o endocarpo de coco, que é considerado um resíduo agrícola, passa a ter nova finalidade com benefício ambiental na remoção dos contaminantes da cadeia têxtil.

6.1 Sugestões para novos trabalhos

- Investigar a capacidade adsortiva do carvão ativado de endocarpo de coco para remoção de outros contaminantes presentes nos efluentes têxteis, como o sulfato e o cloreto;
- Realizar análise de custo e ciclo de vida das matrizes aqui testadas, endocarpo de coco e efluente têxtil, para assegurar os benefícios econômicos e ambientais aqui levantados;
- Avaliar a eficácia do adsorvente utilizado no presente trabalho para o tratamento de outros tipos de efluentes, que contenham fármacos ou metais;
- Realizar estudo comparativo do tratamento por adsorção com outros métodos existentes para o tratamento de efluentes têxteis, como a foto-catálise ou o tratamento físico-químico de coagulação-decantação.

REFERÊNCIAS

- ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Perfil do setor**, 2015. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 12 jan. 2017.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11834:1991**. Carvão ativado pulverizado para tratamento de água - especificação. Rio de Janeiro, 1991a
- _____. **NBR 12073:1991**. Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991b.
- _____. **NBR 12075:1991**. Carvão ativado pulverizado - Determinação granulométrica. Rio de Janeiro, 1991c.
- _____. **NBR 12076:1991**. Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente. Rio de Janeiro, 1991d.
- _____. **NBR 12077:1991**. Carvão ativado pulverizado - Determinação da umidade - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991e.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6th ed., Wiley, New York, 1997.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H.; AZIZ, N. Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 70-76, 2007.
- ALVARENGA, R. N. **Tratamento de efluente têxtil através de processos redox e separação com membranas combinados**. 2009. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.
- ALVIM, L. B.; KUMMROW, F.; BEIJO, L. A.; LIMA, C. A. A.; BARBOSA, S. Avaliação da citogenotoxicidade de efluentes têxteis utilizando *Allium cepa L.* Revista Ambiente & Água - In: **Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v.6, n.2, 2011.
- AMARAL, F. M. **Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil por processo anaeróbio seguido de aeróbio**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Recife-PE, 2011.
- AMORIM, S. M.; KATO, M. T.; FLORENCIO, L.; GAVAZZA, S. Influence of Redox Mediators and Electron Donors on the Anaerobic Removal of Color and Chemical Oxygen Demand from Textile Effluent. **Clean (Weinheim. Print)**, v. 41, p. 928-933, 2013.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. M.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes Processos Oxidativos Avançados para degradação de corante azo. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.
- ANNADURAI, G.; SHIN JUANG, R.; JONG LEE, D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, p. 263-274, 2002.
- ANGIN, D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of yellow 18 from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 168: p. 259-266, 2014.
- ANTERINO, S.; PAIVA, T. M. N.; SILVA, P.; ZOBU, L. C.; FERREIRA, J. M. Adsorção do corante eosina a partir de solução aquosa utilizando cascas de marisco anomalocardia brasileira. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 8277-8284, 2015.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st Edition, 2005.

ARAGÃO, W. M.; TUPINAMBA, E. A.; ANGELO, P. C. S.; RIBEIRO, F. E. (2010) Seleção de cultivares de coqueiro para diferentes ecossistemas do Brasil In: QUEIROZ, M. A.; GOEDERT, C. O.; RAMOS, S. R. R. **Recursos Genéticos e Melhoramento de plantas para o Nordeste Brasileiro**. Brasília: Embrapa - SPI, p.1-24.

ASADULLAH, M.; ASADUZZAMAN, M.; KABIR, M. S.; MOSTOFA, M. G.; MIYAZAWA, T. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 437-443, 2010.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 284, n. 1, p. 83-88, 2005.

AZHARUL ISLAM, M. D.; AHMED, M.J.; W.A. KHANDAY, W.A.; M. ASIF, M.; HAMEED, B.H. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization NaOH activation for methylene blue adsorption. **Journal of Environmental Management**, V. 203, Part 1, p. 237-244, 2017.

BALAT, M. 2011. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n.2, p.858-875, 2011.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da Adsorção do Corante Reativo Preto 5 sobre Carvão Ativado: Caracterização do Adsorvente e Determinação de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos**. Blumenau: Ed.URB, 2006.

BANSAL, P.; SINGH, D.; SUD, D. Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p. 357-365, 2010.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. (2010) – **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4ª Edição, Editora Bookman, Porto Alegre, SP.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo. CETESB: SINDITÊXTIL. 2009.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 219-243, 2003.

BERTOLI, A. C.; DE SALES, P. F.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. **Rev. Virtual Quim**, 7 (4), 1174-1188, 2015.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277-296, 2010.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. B113, p. 97-109, 2004.

BLOG DO NEY LIMA, **Rio Vermelho – Reação química provocada por lavanderias avermelha o Rio Capibaribe em Toritama**. Disponível em: < <http://www.blogdoneylima.com.br/politica/rio->

vermelho-reacao-quimica-provocada-por-lavanderias-avermelha-o-rio-capibaribe-em-toritama>. Acesso em: 18 fev. 2017.

BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, Vol. 32, No. 5, pp. 759-769, 1994.

BONILLA HERMOSA, V. A. **Aproveitamento dos resíduos do processamento semi-seco do café para produção de composto de valor agregado**. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola), Universidade Federal de Lavras. Lavras-MG, 79p, 2014.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n.2, p.309-319, 1938.

CALVETE, T.; **Casca de pinhão -in natura e carvão ativo -adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Porto Alegre - RS. Tese (doutorado), 2011.

CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização e aplicações**. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química, UFPB, 2009. Tese de doutorado.

CHAGAS, M.A. **Tratamento de efluente têxtil por processo físico-químico e biológico**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Pernambuco - CTG, Departamento de Engenharia Civil, Recife-PE, 2009.

CHUKU, L.C.; KALAGBOR, G.I. Protein and mineral element content of coconut (*Cocos nucifera*) water from different species. **American Journal of Advanced Drug Delivery**, v.2(4), p. 451-453, 2014.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. (2016) **Acompanhamento da safra brasileira de cana de açúcar**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_08_17_10_07_35_boletim_cana_portugues_-_2o_lev_-_16-17.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2017.

COMMISSION, E. (2003) **Integrated pollution prevention and control. Reference document on best available techniques for the textiles industry**. 2003. Disponível em: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/txt_bref_0703.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2017.

COSTA JUNIOR, S. S. **Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (*coccus nucifera*) aplicado no tratamento de efluente têxtil**. 2014, 108f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental. João Pessoa – PB.

COSTA, W. K. O. **Estudo da remoção de parâmetros físico-químicos do efluente de indústria têxtil, utilizando carvão ativado proveniente do bagaço da cana como material adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Química), Recife, 2013. p.19-59.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 103-113, 2016.

DE SOUZA, E. C.; SRUR, SABAA.; DE OLIVEIRA, A. U. Produção e avaliação de carvões ativados de cascas de bacuri (*Platonia insignis Mart.*) e coco (*Cocos nucifera*) - Uma alternativa de exploração sustentável. **Journal of Fruits and Vegetables**, v. 1, n. 1, p. 81-87, 2015.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. V.2, 2 Ed. Rima, São Carlos/SP, 2005.

DOS SANTOS, A. B. **Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge**. Tese (Doutorado) - Wageningen University, Wageningen, the Netherlands, 2005.

DOS SANTOS, A. B.; MARTA, P.; DE BOK, F. A.; STAMS, A. J.; VAN LIER, J. B.; CERVANTES, F. J. The contribution of fermentative bacteria and methanogenic archaea to azo dye reduction by a thermophilic anaerobic consortium. **Enzyme and Microbial Technology**, v.39, p.38-46, 2006.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, Vol. 34, No. 7, p.1193-1199, 2011.

ESSAWY, A. A.; EI-HAG ALI, A.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 547-552, 2008.

ETIM, U.J.; UMOREN, S.A.; EDUOK, U.M. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. S67-S76, 2012.

FARIA, P. C. C.; ORFAO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, n. 8, p.2043-2052, 2004.

FERRAZ JÚNIOR, A. D. N.; KATO, M. T.; FLORENCIO, L.; GAVAZZA, S. Textile effluent treatment in a UASB reactor followed by submerged aerated biofiltration. **Water Science and Technology**, v. 64, p. 1581, 2011.

FERNANDES, F. L.; **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008.116f. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba. Paraíba.

FERNANDES, J. S. **Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis**. 2011. 105 fl. Dissertação (Mestrado) – Mestrado Acadêmico em Química, Universidade Federal de João Pessoa, João Pessoa, 2011.

FERRAZ, JR. A. D. N.; KATO, M. T.; FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA, S. (2011) Textile effluent treatment in a UASB reactor followed by submerged aerated biofiltration. **Water Sci Technol**. V.64, p. 1581-1589, 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FRITAS, M. M. A.; ORFAO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon, Elmsford**, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, 1999.

FIORENTIN, L. D. F. **Remoção de corante de efluente da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2009.

FIOREZE, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FONSECA, A. C. C. **Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol**. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

FLORENCIO, L.; JENIČEK, P.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. Effect of cobalt on the anaerobic degradation of methanol. **Journal of fermentation and bioengineering**, v. 75, n. 5, p. 368-374, 1993.

FREITAS, A. M.; RIVAS, G.; CAMPOS-MAÑAS, M. C.; CASAS LÓPEZ, J. L.; AGÜERA, A.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Ecotoxicity evaluation of a WWTP effluent treated by solar photo-Fenton at neutral pH in a raceway pond reactor. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-12, 2016.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemical**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GIORGETTI, L.; TALOUIZTE, H.; MERZOUKI, M.; CALTAVUTURO, L.; GERI, C.; FRASSINETTI, S. Genotoxicity Evaluation of Effluents From Textile Industries of the Region Fez-Boulmane, Morocco: A Case Study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, p. 2275-2283, 2011.

GONÇALVES, G. C.; NAKAMURA, P. K.; VEIT, M.T.; FIAMETTI, K. G.; SILVA, G. M. C. **Produção e Caracterização de Carvão Ativado Granulado e Bio-Óleo a partir dos Resíduos da Indústria Cervejeira**. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. São Paulo: Blucher, 2014.

GONG, R.; DING, Y.; LI, M.; YANG, C.; LIU, H.; SUN, Y. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v.64, p.187-192, 2005.

GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p.71-78, 1999.

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

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity. **Academic Press**, v. 2, p. 40-48, London, 1982.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system, Colloids and Surfaces. **Physicochemical and Engineering Aspects**. p. 78-84, 2008.

Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., & Ahmad, A.L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste, **Journal of Hazardous Materials**. V.158, p. 65-72, 2008.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials, Amsterdam**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**. v.17, p.71-77, 1996.

- IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 08, p. 1-76, ago. 2017. Disponível em:
<ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201708.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2017.
- IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de Corante Reativo por Processo Foto-Fenton Envolvendo o Uso de Peneira Molecular 4 A Modificada com Fe^{3+} . **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1640-1645, 2010.
- IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. 2006. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- JORDÃO, E. P.; PESSOA, C.A. Tratamento de esgotos domésticos. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 1, 2006.
- KHALED, A.; EL NEMR, A.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Treatment of Artificial Textile Dye Effluent Contains Direct Yellow 12 by Orange Peel Carbon. **Desalination**, v. 238, n. 1, p. 210-232, 2009.
- KUMAR, K.V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **Journal Colloid Interface Science**, v. 284, p. 14-21, 2005.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, V. 25, nº 1, p. 78-82, 2002.
- LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band**, v.24, p. 1-39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal American of Chemical Society**. v. 40, p. 1361, 1918.
- LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. Dissertação de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2012.
- LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GLUSHKO, O. L.; TIKHONOVA, L. P.; VITAL, J.; FONSECA, S. B. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.242, n.1-3, p. 151-158, 2004.
- MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso**. São Cristóvão, Núcleo de Pós-Graduação em Química, UFS, 2005. Dissertação de mestrado.
- MAFRA, M. R., IGARASHI-MAFRA, L., ZUIM, D. R., VASQUEZ E. C., FERREIRA, M. A. Adsorption of Remazol Brilliant Blue on an orange peel adsorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, V.30, p. 657-665, 2013
- MAHMOODI, N. M.; SALEHI, R.; ARAMI, M. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. **Desalination**, v. 272, p. 187-195, 2011.

MALIK, R.; RAMTEKE, D. S.; WATE, S. R. Adsorption of Malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. **Waste Management**, V. 27, p.1129-1138, 2007.

MANGUEIRA, E. S V. **Produção de carvão ativado de endocarpo de coco da baía aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 103p. 2014.

MASSCHELEIN, W. J. “Adsorption.” In: **Unit Processes in Drinking Water Treatment**, Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. p. 321-363, 1992.

MATTOS, A. L. A.; ROSA, M. F.; CRISÓSTOMO, L. A.; BEZERRA, F. C.; CORREIA, D.; VERAS, L. G. C. 2011. **Beneficiamento da casca de coco verde**. Embrapa Agroindústria Tropical. Disponível em: <http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf>. Acesso em: 10 out. 2017.

MEDEIROS, E. N. M. (2010). **Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA**. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Publicação, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 149p.

MENENDEZ-DIAZ, J. A. A. M. G., I. Types of carbon adsorbents and their production. In: **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation**. New York: Elsevier, 2006.

MENEZES, F. P. M. L. O. **O papel da estratégia de microaeração durante o tratamento de corante azo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos. Recife, 2016. P.32-34.

MESHKO, V.; MARKOVSKA, L.; MINCHEVA, M.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. **Water Research**, v.35, n.14, p.3357-3366, 2001.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, 2001.

MORUZZI, R. B.; LIMA, V. B.; COLOMBO, R.; CONCEIÇÃO, F. T.; LANZA, M. R. Remoção do ácido mefenâmico em água utilizando carvão ativado em pó, lama vermelha e oxidação com cloro. **Química Nova**, vol. 37, n. 10, p. 1594-1599, 2014.

MPPE – Ministério Público de Pernambuco, **Caruaru: lavanderias devem se adequar a legislação ambiental**. Disponível em: <<http://www.mppe.mp.br/mppe/index.php/comunicacao/noticias/ultimas-noticias-noticias/3595-caruaru-lavanderias-devem-se-adequar-a-legislacao-ambiental>>. Acesso em: 25 fev. 2017.

NASSAR, M. M. and EL-GEUNDI, M. S.; Comparative cost of color removal from textile effluent using natural adsorbents, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 50, (1991), p. 257-264.

OLAFADEHAN, O.A.; JINADU, O.W.; SALAMI, L.; POPOOLA, O.T. Treatment of Brewery Wastewater Effluent using Activated Carbon prepared from Coconut Shell. **International Journal of Applied Science and Technology**, v. 2 (1), p.165-178, 2012.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. ; OLIVEIRA, V. F.; SALLES, A. Use of Crambe Abyssinica Press Cake as a Biosorbent for Wastewater Treatment. In: **Proceedings of the 2009 International Conference on Chemical, Biological & Environmental Engineering**, Cingapura. p. 25-28, 2009.

ÖNAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 1719-1728, 2006.

PAIVA, L. A.; SILVA, N. C. G.; ALBUQUERQUE, T. L.; ROCHA, M. V. P. Estudo do aproveitamento do bagaço de caju residual da produção de xilitol como adsorvente do corante Reativo Azul BF-R. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 8269-8276, 2015.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, New York, v. 74, p. 69-80, 2000.

PATIAS, S. G. O.; SAVIO, J.; COSTELLI, M. C.; SILVA, A.; CANCELIER, A.; LOPES, T. J. Obtenção de carvão adsorvente oriundo da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*) e sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil através do processo de adsorção. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 2, p. 1482-1492, 2015.

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. 2010. 72 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

PEREIRA, M. P.; PEREIRA, F. J.; RODRIGUES, L. C. A.; BARBOSA, S.; CASTRO, E. M. Fitotoxicidade do chumbo na germinação e crescimento inicial de alface em função da anatomia radicular e ciclo celular. **Revista Agroambiente** (7), v.1, p. 36-43, 2013.

PERNAMBUCO. Companhia Pernambucana de Recursos Hídricos - CPRH. **Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização para a Tipologia Têxtil**. Recife, 2001.

PERNAMBUCO. Companhia Pernambucana de Recursos Hídricos - CPRH. **NT 202: Controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais**. Recife, 2003.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, V.61, p.121-139, 2004.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera)**. 2005, 113 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro. 2005.

PUE, A.G.; RIVU, W.; SUNDARRAO, K; KALUWIN, C.; SINGH, K. Preliminary studies on changes in coconut water during maturation of the fruit. **Science in New Guinea**, v.18, n.2, p.81-84, 1992.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ALONSO, A. M. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, **Carbon**, v.43, p.2857, 2007.

QUADROS, S. S. **Tratamento e Reutilização de Efluentes Têxteis Gerados nos Tingimentos de Tecidos de Algodão**. Blumenau: Ed.URB, 2005.

RADOVIC, L. R.; MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. **Chemistry and Physics of Carbon**, v. 27, p. 227-405, 2000.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T.S. Batch Cr (VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics. **Water Research**, v. 32, p. 3772-3780.1998.

REHMAN, A.; BHATTI, H. N.; ATHAR, H. Textile effluents affected seed germination and early growth of some winter vegetable crops: a case study. **Water Air Soil Pollution**, Dordrecht, v.198, p.155-163, 2009.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 2006. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

RODRIGUES, L. H. R. (2002) **Avaliação da sensibilidade de *Raphidocelis subcapitata* (*Chlorococcales*, *Chlorophyta*) ao sulfato de cobre e sulfato de zinco através de testes de toxicidade crônica e determinação da densidade algal por espectrofotometria**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, Brasil.

RODRIGUÉZ-REINOSO, F.; SABIO, M. M. **El carbón activado como adsorbente em descontaminacion ambiental**. Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Universidade de Alicante, Espanha, 2004. In: Rodríguez-Reinoso, F. 76 Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Edições CYTED. Madrid, Espanha, p. 37-52, 2004.

ROSA, M. F.; ABREU, F. A. P.; FURTADO, A. A. L.; BRÍGIDO, A. K. L.; NORÕES, E. R. V. Processo agroindustrial: Obtenção de pó de casca de coco verde. **Embrapa Agroindustria Tropical**, (2001), 3p. (Comunicado Técnico, 61).

ROVANI, S.; CENSI, M. T.; PEDROTTI, S. L. JR.; LIMA, É. C.; CATALUÑA, R.; FERNANDES, A. N. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 311-320, 2014.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucária angustifolia* como biossorbente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

ROZADA, F.; CALVO, L.F.; GARCIA, A.I.; MARTIN-VILLACORTA, J.; OTERO, M. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. **Bioresource Technology**. v. 87, n. 3, p. 221-230. 2003.

SANDHYA, S. Biodegradation of azo dyes under anaerobic condition: role of azoreductase. Biodegradation of azo dyes. **The handbook of Environmental Chemistry**, v.09, p. 39-57, Nicosia, 2010.

SANT'ANNA JR, G. L. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 2, 2011.

SANTOS, M. M. M.; DA SILVA, J. J.; DOS SANTOS, J. H. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do uso de carvão ativado preparado a partir de palha de coqueiro para adsorção de fenol de soluções aquosas. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 14880-14887, 2015.

SANTOS, B. R. T. **Efeito de diferentes doadores de elétrons e da variação de concentração de sulfato na descoloração reductiva do corante direct black 22**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Recife-PE, 2012.

SANTOS, S. C. DOS. **Caracterização e ranqueamento de cultivares *DE Lactuca sativa* L. (*Asteraceae*) e *Allium cepa* L. (*Alliaceae*) na padronização de bioensaios para fitotoxicidade**. 67

f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Tecnologia Ambiental, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2016.

SANTOSO, U.; KUBO, K.; OTA, T.; TADOKORO, T.; MAEKAWA, A. Nutrient Composition of Kopyor Coconuts (*Cocos nucifera* L.), **Food Chemistry**, Vol. 57, No. 2, 1996, pp. 299-304.

SAKA, C. Iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with $ZnCl_2$. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 95, p.21-24, 2012.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater– A Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 167, n. 3, p. 645-661, 2012.

SCHETINO JR., M. A.; FREITASK, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, nov. 2007.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Toledo, PR, 2008

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 183, p. 151-195, 2011.

SHEN, W. H.; ZHENG, J. Preparation of mesoporous carbon from comercial actived carbon with steam activation in the presence of cerium oxide. **Journal of Colloid on Interface Science**, v. 264, p. 467-473, 2003.

SILVA, E. C. **Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SILVA FILHO, A. R. A. **Desenvolvimento de Sistema Simplificado de Gestão Ambiental Aplicada a Micro e Pequenas Empresas de Beneficiamento de Jeans**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2013.

SILVA, M. M. L. V.; GOMES, C. W.; ALSINA, S. L. O. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, pag. 27- 32, 2007.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das Características de Adsorção do Bagaço de Cana para Remoção de Azul de Metileno de Soluções Aquosas. **Scientia Plena**, v.8, n. 9, 2012.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 460pp, 2000.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v.57 (4), p.603–619, 1985.

SING, W. S. K.; EVERETT, H.D.; HAUL, W.A.R.; L. MOSCOU, R. A.; PIEROTTI, J.R.P.; SIEMIENIEWSKA, T. **IUPAC Recommendations. Handbook of Heterogeneous Catalysts** (2002).

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5° ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. **Active carbon: manufacture, properties and applications**. New York: Elsevier, 1970.

SOBRERO, M. S.; RONCO, A. **Ensayo de Toxicidad aguda com semillas de lechuga**. *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Águas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*, Ottawa, IDRC, p. 71-79. 2004.

SOUZA, R. S.; SANTOS, T. C.; LIMA, L. R. **Reuso do Bagaço da Cana-de-açúcar em Tratamento de Efluentes Industriais através da Adsorção**. I Congresso Paraibano de Gestão do Lixo, Educação Ambiental e Sustentabilidade. Campina Grande – PB. 2009.

SUN, S.; LI, C.; SUN, J.; SHI, S.; FAN, M.; ZHOU, Q. Decolorization of Azo Dye Orange G in Aqueous Solution by Fenton Oxidation Process: Effect of System Parameters and Kinetic Study. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, n.2-3, p.1052-1057, 2009.

SUZUKI, M. Adsorption engineering. **Elsevier Applied Science: Amsterdam**, p. 278, 1990.

TIGINI, V.; GIANANTI, P.; MANGIAVILLANO, A.; PANNOCCHIA, A.; VARESE, G. C. Evaluation of toxicity, genotoxicity and environmental risk of simulated textile and tannery wastewaters with a battery of biotests. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.74, p.866-873, 2011.

TUNÇ, Ö.; TANACI, H.; AKSU, Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p.187-198, 2009.

US-EPA. United States Environmental Protection Agency. Ecological effects test guidelines. OPPTS 850.4200. **Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test**. EPA 712-C-96-154, 1996.

VERRUCH JR, C. R.; VASCONCELOS, H. L. **Uso de resíduos agrícolas na biossorção de corante orgânico**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 50. 2010, Cuiabá. Anais eletrônicos... Cuiabá: ABQ, 2010. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/cbq/2010/trabalhos/4/4-331-6470.htm>>. Acesso em: 29 set. 2017.

VIEIRA, A. P., SANTANA, S. A. A., BEZERRA, C. W. B., SILVA, H. A. S. S., CHAVES, J. A. P., MELO, J. C. P., SILVA, E. C., FO., AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v.166(2-3), p.1272-1278, 2009.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. v. 1, 2.ed. Editora Segrac, Belo Horizonte – MG, 1996.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotox Environ Safe**, v.76, p.182-186, 2012.

ZHANG, W.; LI, H.; KAN, X.; DONG, L.; YAN, H.; JIANG, Z.; YANG, H.; LI, R. CHENG. Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. **Bioresource Technology**, v. 117, p. 40-47, 2012.